

Title	4級アンモニウムトリフラート系非アルミネート室温溶融塩からの金属電析プロセス
Author(s)	平藤, 哲司
Citation	(2002)
Issue Date	2002-03
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/81851">http://hdl.handle.net/2433/81851</a>
Right	p.37-59は学術雑誌掲載論文の抜き刷り、出版社に著作権許諾が得られていないため未掲載。
Type	Research Paper
Textversion	publisher

はしがき

ここに報告する研究は、研究題目「4級アンモニウムトリフラート系非アルミネート室温溶融塩からの金属電析プロセス」(課題番号 12650733)として、平成12年度から平成13年度にわたり、科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))の交付を受けて、京都大学工学研究科にて行われたものであります。

## 4級アンモニウムトリフラート系非アルミネート 室温溶融塩からの金属電析プロセス

(課題番号 12650733)

本研究の組織、経費、および成果は以下のとおりである。

### 研究組織

平成12年度～平成13年度科学研究費補助金

基盤研究(C)(2) 研究成果報告書

研究代表者 栗倉 肇弘 (京都大学工学研究科教授)  
研究分担者 呂 瀬 祐明 (京都大学工学研究科助手)  
研究分担者 林 好一 (東北大学金属材料研究所助手)  
研究協力者 新田 耕司

平成14年3月

京 都 大 学 図 書



9810054435

附 属 図 書 館

(金額単位:千円)

	研究経費	間接経費	合 計
平成12年度	2,300	0	2,300
平成13年度	1,300	0	1,300
合 計	3,600	0	3,600

研究代表者 平 藤 哲 司

(京都大学工学研究科)

## は し が き

ここに報告する研究は、研究題目「4級アンモニウムトリフラート系非アルミネート室温溶融塩からの金属電析プロセス」（課題番号 12650733）として、平成12年度から平成13年度にわたり、科学研究費補助金（基盤研究(C)(2)）の交付を受けて、京都大学工学研究科にて進められたものである。標記の室温溶融塩として、本研究では trimethyl-*n*-hexylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide を合成し、まず金属イオンの溶解性を調べた。さらに室温溶融塩中での銅、亜鉛、ニッケル、チタン、マグネシウムイオンの酸化還元挙動を詳細に調べるとともに、これらの金属電析の可能性について検討した。

本研究の組織、経費、および成果は以下のとおりである。

## 研究組織

研究代表者 : 平 藤 哲 司 (京都大学工学研究科助教授)  
研究分担者 : 栗 倉 泰 弘 (京都大学工学研究科教授)  
研究分担者 : 邑 瀬 邦 明 (京都大学工学研究科助手)  
研究分担者 : 林 好 一 (東北大学金属材料研究所助手)  
研究協力者 : 新 田 耕 司  
佐 藤 和 之  
篠 原 伸 樹

## 交 付 決 定 額 (配分額)

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合 計
平成12年度	2,300	0	2,300
平成13年度	1,300	0	1,300
総 計	3,600	0	3,600

## 研究発表

### (1) 学会誌等

- K. Murase, K. Nitta, T. Hirato, and Y. Awakura  
Electrochemical Behavior of Copper in Trimethyl-*n*-hexylammonium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide, an Ammonium Imide-type Room Temperature Molten Salt  
*Journal of Applied Electrochemistry*, **31**(10), 1089-1094 (2001).
- T. Hirato, J. Fransaer, and J.-P. Celis  
The Electrolytic Codeposition of Silica Particles with Aluminium from  $\text{AlCl}_3$ -Dimethylsulfone Electrolytes  
*Journal of the Electrochemical Society*, **148**(4), C280-C283 (2001).
- K. Murase, K. Nitta, T. Hirato, and Y. Awakura  
Electrochemical Behavior of Copper in Ammonium Imide Type Room Temperature Molten Salt  
Proceeding of the 2nd International Conference on Processing Materials for Properties, B. Mishra and C. Yamauchi (eds.), TMS, Warrendale, 2000, pp. 783-788.

### (2) 口頭発表

- 邑瀬邦明、佐藤和之、篠原伸樹、平藤哲司、栗倉泰弘  
アンモニウムイミド系室温溶融塩からの金属および合金電析  
電気化学会第 69 回大会、仙台、2002 年 4 月
- 佐藤和之、邑瀬邦明、平藤哲司、栗倉泰弘  
四級アンモニウムイミド系室温溶融塩からの金属電析  
資源・素材 2001 (札幌)、札幌、2001 年 9 月
- 佐藤和之、邑瀬邦明、平藤哲司、栗倉泰弘  
アンモニウムイミド系室温溶融塩中での金属イオンの酸化還元挙動  
表面技術協会第 103 回講演大会、埼玉、2001 年 3 月



- K. Murase, K. Nitta, T. Hirato, and Y. Awakura  
 Electrochemical Behavior of Copper in Ammonium Imide Type Room  
 Temperature Molten Salt  
 2nd International Conference on Processing Materials for Properties, San  
 Francisco, California, USA, November 2000
- 邑瀬邦明、新田耕司、平藤哲司、栗倉泰弘  
 アンモニウムイミド系室温溶融塩中での銅の酸化還元挙動  
 電気化学会第 67 回大会、名古屋、2000 年 4 月

### 研究成果による工業所有権の出願・取得状況

- 常温溶融塩を用いた金属の電析  
 邑瀬邦明、佐藤和之、平藤哲司、栗倉泰弘、大藏隆彦  
 特許権（特願 2001-180021）、2001 年 6 月 14 日出願

## 研究成果

緒言	6
室温溶融塩の歴史	6
本研究の位置づけ	7
第1部 アンモニウムイミド系室温溶融塩中での銅の酸化還元挙動	8
第2部 アンモニウムイミド系室温溶融塩からの卑金属および合金の電析	8
1. 実験方法	
1.1 電解浴の調製	8
1.1.1 室温溶融塩 $\text{TMHATf}_2\text{N}$ の合成	
1.1.2 金属塩の合成	
(1) $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ の合成	
(2) $\text{Ni}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ の合成	
1.2 電気化学測定	9
1.2.1 作用電極および対極	
1.2.2 参照電極	
1.2.3 サイクリックボルタンメトリー	
1.2.4 電気分解	
1.2.5 電析物の分析方法	
2. 実験結果および考察	
2.1 溶融塩 $\text{TMHATf}_2\text{N}$ の電位窓	11
2.2 ニッケルの電析	11
2.2.1 $\text{Ni}^{2+}$ 添加浴におけるサイクリックボルタンメトリー	
2.2.2 定電位電解	
2.2.3 電析物の分析	
2.3 亜鉛の電析	13
2.3.1 $\text{Zn}^{2+}$ 添加浴におけるサイクリックボルタンメトリー	
2.3.2 定電位電解	
2.3.3 電析物の分析	
2.4 マグネシウムの電析	14
2.4.1 $\text{Mg}^{2+}$ 添加浴におけるサイクリックボルタンメトリー	
2.4.2 定電位電解	
2.4.3 電析物の分析	
2.4.4 カソード電極材の違いによる電析状態の違い	
2.5 チタンの電析	15
2.5.1 $\text{Ti}^{4+}$ 添加浴について	

## 2.5.2 サイクリックボルタンメトリー

## 2.5.3 定電位電解

## 2.6 銅-マグネシウム合金の電析

16

### 2.6.1 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 添加浴におけるサイクリックボルタンメトリー

### 2.6.2 定電位電解

### 2.6.3 電析物の分析

## 3. 結言

18

## 4. 参考文献

18

## 緒言

### 室温溶融塩の歴史

室温溶融塩 (room temperature molten salt) は常温溶融塩とも呼ばれ、室温付近で溶融状態 (液体状態) であるイオン性流体 (ionic liquid) である。最初の室温溶融塩は、種々の金属の電析浴として1951年のHurley [1]らによって開発されたアルキルピリジニウム塩-塩化アルミニウム系である。この系ではアルキルピリジニウム塩と塩化アルミニウムの物質質量比 (混合比) を変化させることにより溶液のルイス酸-塩基特性を変化させることが可能である。しかしながら、特に融点が高く、塩化アルミニウム量が50 mol%より小さい塩基性溶融塩の電位窓の狭さが応用範囲を制限していた。

1982年Wilkes [2]らは、上述したアルキルピリジニウム塩-塩化アルミニウム系の欠点を取り除くことを目的とし、より安定な化合物をMNDO (modified neglect of diatomic overlap) 法による半経験的分子軌道計算を用いて探索した。その結果1,3-ジアルキルイミダゾリウム塩が有力な候補であることを見いだした。この塩は実際に塩化アルミニウムと混合することにより溶融塩となり、得られた塩はそれまでのアルキルピリジニウム塩-塩化アルミニウム系の溶融塩よりも広い電位窓を示し、またほぼ全ての塩組成において室温で溶融状態にあることが明らかとなった。以後、電析浴用としてはこの1,3-ジアルキルイミダゾリウム-塩化アルミニウム系が主として用いられることとなり、鋼板表面のアルミニウムめっき等の研究 [3]が行われている。また、近年ではこの電析浴からアルミニウム合金を電析する研究が行われている。

上述のようなアルミニウムを含むアルミネート系の室温溶融塩中に存在する $\text{AlCl}_3$ や $\text{AlCl}_4^-$ は微量の水分により加水分解を受ける。そのため塩の調製から実験に至るまでの全操作を水分量を低く抑えたドライボックス (グローブボックス) 中で行うのが普通である。このように $\text{AlCl}_3$ は反応性が高いため、室温溶融塩中の不純物を十分に除去する必要がある。近年ではこのように取り扱いに難がある1,3-ジアルキルイミダゾリウム-塩化アルミニウム系の扱い易さを向上させる研究が盛んになっている。Grätzelら[4]は陰イオンに(trifluoromethyl)sulfonateイオン (通称 triflate イオン;  $\text{TfO}^-$ ) あるいはbis((trifluoromethyl)sulfonyl)amideイオン (通称 imide イオン;  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ) などの含フッ素有機陰イオンと1,3-ジアルキルイミダゾリウム陽イオンを組み合わせた非アルミネート系室温溶融塩についての物性を詳細に検討している。この室温溶融塩を電析浴とし、銀、コバルトの電析が可能であるという報告がなされている [5]。また、松本ら [6]やMacFarlaneら [7]は4級アンモニウム陽イオンに陰イオンとして $\text{TfO}^-$ イオンあるいは $\text{Tf}_2\text{N}^-$ イオンを組み合わせた塩が室温溶融塩を形成することを報告している。また、MacFarlaneらはさらに、*N,N*-dialkylpyrrolidinium陽イオンを用いる溶融塩についても検討している [8]。しかしながらこの系の室温溶融塩については、リチウム電池への応用研究を除けば、現在まで電析浴として用いた例は報告されていない。

### 本研究の位置づけ

水溶液を用いる電気めっき等の表面処理法は、常温常圧で行われるソフトプロセスであり、将来にわたって重要なプロセスである。しかしながら、亜鉛、クロム、ニッケルに代表される卑金属を水溶液から電析する際には副反応の水素発生による電流効率の低下は避けられない。また、アルミニウム等の著しく卑な金属を水溶液から電析することは事実上不可能である。非水溶媒として、有機溶媒を卑金属の電析浴として用いた研究例 [9]は数多くあるが、極性の小さい有機溶媒へのイオン性の金属塩の溶解度の低さが問題点として指摘されている。

また、高温溶融塩プロセスによるめっきの浴は金属の溶解度は高いが、電析浴を高温に保持するため、基板の損傷などが懸念される。したがって卑金属の電析には、常温で使用できる金属塩の溶解度の大きい非水溶媒を見出すことが重要である。

一方これに対し、上述の室温溶融塩は、常温で使用できる卑金属電析浴としての多くの優れた特性をもつと考えられる。第一に室温溶融塩はイオン性の液体であるため通常の有機溶媒に比べ金属塩の溶解度が高いと考えられる。また室温溶融塩は水溶液と比較して著しく電位窓が広いことが挙げられる。通常の有機溶媒は揮発性が高く、溶媒中の水分を除去するには乾燥剤との攪拌や蒸留等の複雑な操作が必要である。これに対しイオン性の室温溶融塩は揮発性が極めて低いので100℃以上の高温で単純に減圧乾燥することで水分の除去が可能である。さらに、通常の有機溶媒は多くの場合、可燃性であるのに対し、室温溶融塩は不燃性である。

これらの特性をいかして、上述のようにアルミニウムめっきなど卑金属での表面処理のために、室温溶融塩浴が検討されてきた。しかし、アルミネート系の室温溶融塩浴からアルミニウムより卑な金属を単体で電析することは困難であると考えられる。そこで本研究では、一連の室温溶融塩のうち $\text{AlCl}_4^-$ を陰イオンとせずアルミニウムを含まない非アルミネート系室温溶融塩を金属の電析浴として用いることを検討した。卑金属元素の電析浴として使用する場合には、水の影響を抑えるための高温での減圧乾燥に耐えられることが求められる。これらの点を鑑み本研究では陽イオンに4級アンモニウム塩である trimethyl-*n*-hexylammonium イオン、陰イオンに bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide イオンを組み合わせた室温溶融塩を  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  電析浴として採用した。この室温溶融塩は電気化学的に安定な電位幅(電位窓)がイミダゾリウム系室温溶融塩に対して卑な方向に約1V広く、卑な金属の電析浴の溶媒に適していると考えられる。また、溶融塩と共通の陰イオンである  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  と金属イオンとの塩が4級アンモニウム系室温溶融塩に対しては比較的良好に溶解することが分かっている。このことは金属イオンを室温溶融塩中に導入する際に非常に有利である。

本研究ではまず、この浴中での銅イオンの酸化還元挙動を調べ、銅の電析は1価の銅イオンの還元によって起こることを明らかにした(第1部)[11,12]。さらに、この結果を踏まえより卑な金属であるニッケル、亜鉛、マグネシウム、チタンの電析を試みた(第2部)。これらの金属のうち、金属ニッケルや亜鉛は水溶液中からの電析も可能であるが、室温溶融塩中での酸化還元挙動を水溶液中での挙動と比較し考察することは重要である。

またここでは、上記の金属を含む合金の一例として、Cu-Mg合金に着目し、その電析挙動を調べた。この合金は新しい金属超電導体として注目されている二ホウ化マグネシウム  $\text{MgB}_2$ [13]を合成するための前駆体として注目されている。 $\text{MgB}_2$ を合成する通常のプロセスでは、単体ホウ素と単体マグネシウムを温度800℃程度の高温で熱処理する必要があるが、マグネシウムの蒸気圧が非常に高いため、通常は高圧下での反応が採用されている。これに対し、あらかじめMg金属を何らかの金属との合金としておき、これとホウ素を反応させる試みがなされている。ここではホウ素に銅めっきを施した後、その上に銅-マグネシウム合金を電析させ、続く熱処理によって合金中のマグネシウムをホウ素内に拡散させ、 $\text{MgB}_2$ 薄膜を作製する。



## 第1部 アンモニウムイミド系室温熔融塩中での銅の酸化還元挙動

ここでは室温熔融塩  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  中での銅イオンの酸化還元挙動を調べ、金属銅の電析は1価の銅イオンの還元によって起こることを明らかにした。この研究結果は下記の研究論文(2報)として発表済みである。巻末に写しを掲載するので、これらを参照されたい。

- ・ K. Murase, K. Nitta, T. Hirato, and Y. Awakura (発表論文1)  
Electrochemical Behavior of Copper in Trimethyl-*n*-hexylammonium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide, an Ammonium Imide-type Room Temperature Molten Salt  
*Journal of Applied Electrochemistry*, **31**(10), 1089-1094 (2001).
- ・ K. Murase, K. Nitta, T. Hirato, and Y. Awakura (発表論文3)  
Electrochemical Behavior of Copper in Ammonium Imide Type Room Temperature Molten Salt  
Proceeding of the 2nd International Conference on Processing Materials for Properties, B. Mishra and C. Yamauchi (eds.), TMS, Warrendale, 2000, pp. 783-788.

## 第2部 アンモニウムイミド系室温熔融塩からの卑金属および合金の電析

### 1. 実験方法

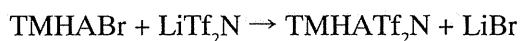
#### 1.1 電解浴の調製

室温熔融塩 trimethyl-*n*-hexylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (以下  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  と略す) 中の金属の電気化学的挙動を調べるため、銅、ニッケル、亜鉛、マグネシウムについては  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  と共通の陰イオンをもつ塩である  $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2$  を溶解し電気化学挙動を調べた。チタンについては四塩化チタン  $\text{TiCl}_4$  を  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  と直接混合させた。

##### 1.1.1 室温熔融塩 $\text{TMHATf}_2\text{N}$ の合成

出発原料として trimethyl-*n*-hexylammonium bromide ( $\text{TMHABr}$ ; 式量 224.18) (東京化成工業株式会社製) および bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide lithium salt ( $\text{LiTf}_2\text{N}$ ; 式量 287.08) (Fluka 製) を用いた。

50.00 g の  $\text{TMHABr}$  (0.224 mol) を 100 cm<sup>3</sup> の脱イオン水に溶解した水溶液と、64.02 g の  $\text{LiTf}_2\text{N}$  (0.224 mol) を 100 cm<sup>3</sup> の脱イオン水に溶解した水溶液を混合し、温度 70 °C に保持し 1 時間攪拌した。このとき次の反応により無色透明の  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  が生成する。



さらに 100 cm<sup>3</sup> のジクロロエタン (ナカライテスク株式会社製) を加え 1 時間攪拌し生成した  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  を抽出した。その後、分液ろうとにより下層のジクロロエタン相を分離した。この  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  を含むジクロロエタン相に再度 100 cm<sup>3</sup> の脱イオン水を加えてさらに洗浄し、分液ろうとで再び下層部を取り出した。この操作を 3 回繰り返し行い、副生した  $\text{LiBr}$  相を完全に除去した。残留  $\text{Br}$  イオンの有無は  $\text{AgNO}_3$  水溶液の添加による不溶性の白色沈澱  $\text{AgBr}$  の生成の有無により確認した。その後ロータリーエバポレータ (東京理化機器株式会社製 N-2NWB 型) にてジクロロエタン相を減圧留去して、目的の熔融塩  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  を得た。 $\text{TMHATf}_2\text{N}$  は真空乾燥器 (ヤマト科学株式会社製 DP-32 型) を用い温度 120 °C で 3 日間以上減圧



乾燥した。得られたTMHATf<sub>2</sub>Nの有機元素分析を京都大学有機微量元素分析総合研究施設に依頼して行った。結果を表1-1に示す。これより目的のTMHATf<sub>2</sub>Nを得たこと、副生物の臭素を完全に除去できたことを確認した。

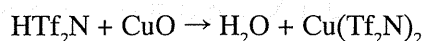
表 1-1 TMHATf<sub>2</sub>N の有機微量元素分析結果

元素	予想含有率 (wt.%)	分析結果 (wt.%)
H	5.22	5.19
C	31.13	31.13
N	6.60	6.72
F	26.86	27.59
Br	0.00	0.00

### 1.1.2 金属塩の合成

#### (1) Cu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> の合成

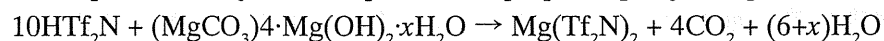
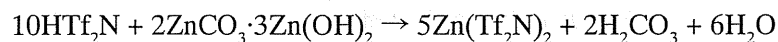
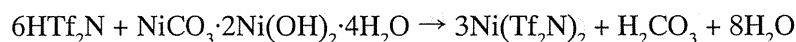
脱イオン水 100 cm<sup>3</sup> に 0.70 g の CuO 粉末（ナカライテスク株式会社製）を懸濁させた後、これに、5.00 g の bis(trifluoromethyl)sulfonylamine (HTf<sub>2</sub>N)（Fluka 製）を脱イオン水 100 cm<sup>3</sup> に溶解した溶液を約 1 時間かけて滴下し、温度 70 °C で 2 時間攪拌した。このとき以下の反応によって Cu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> が生成する。



反応が始まると粉末の CuO が溶解し、溶液の色が青く変化した。未反応の CuO を濾過して除去し、ロータリーエバポレータを用いて水を減圧除去し青色の Cu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> 水和物を得た。得られた Cu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> 水和物を真空乾燥器中で温度 120 °C に保持し 3 日間以上減圧乾燥させた。乾燥後に得られた無水の Cu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> は緑色を呈した。

#### (2) Ni(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>、Zn(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>、Mg(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> の合成

脱イオン水 17.8 cm<sup>3</sup> に 5.00 g の bis(trifluoromethyl)sulfonylamine を溶解し 1.0 M (M = mol dm<sup>-3</sup>) 溶液としたものにそれぞれニッケル、亜鉛、マグネシウムの塩基性炭酸塩 NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、2ZnCO<sub>3</sub>·3Zn(OH)<sub>2</sub>、(MgCO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O（ナカライテスク株式会社製）粉末をそれぞれ 1.11 g、0.98 g、0.90g 加え、70 °C に保持し約 2 時間攪拌し、反応させた。それぞれの反応式を以下に示す。それぞれの粉末を溶液に加えた際には、気泡が発生した。これは反応によって生じた二酸化炭素であると思われる。



その後、未反応の炭酸塩を濾過して除き、減圧濃縮ののち、温度 120 °C、72 時間の減圧乾燥によって粉末状の Ni(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>、Zn(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>、Mg(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> 無水物を得た。Ni(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> 粉末は黄緑色であり、Zn(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>、Mg(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> 粉末はともに白色であった。

## 1.2 電気化学測定

### 1.2.1 作用電極および対極

作用電極および対極は、白金板（5 mm × 5 mm、厚さ 0.1 mm）、チタン板（15 mm × 30

mm、厚さ 0.6 mm)、銅板 (10 mm × 85 mm、厚さ 0.2 mm)、ニッケル板 (10 mm × 85 mm、厚さ 0.6 mm)、亜鉛板 (10 mm × 85 mm、厚さ 0.6 mm)、マグネシウム棒 (直径 2 mm、長さ 85 mm)、鉄板 (15 mm × 15 mm、厚さ 0.2 mm) をそれぞれの目的に応じて組み合わせて使用した。これらの電極の形状は図 1-1 に示す。具体的な電極の組み合わせはその都度述べる。なお、チタン板、鉄板を電極として用いた際には、金属クリップにはさんで使用した。作用極に用いたチタン板、銅板、鉄板はエメリー紙で研磨した後、 $1.0\ \mu\text{m}$  および  $0.3\ \mu\text{m}$  粒径のアルミナ粉末でバフ研磨した。銅板、ニッケル板は硝酸 (ナカライテスク株式会社製) を脱イオン水で 3 M に希釈した溶液に浸漬し、電極表面の洗浄を行った。マグネシウム棒、亜鉛板は塩酸 (ナカライテスク株式会社製) を脱イオン水で 3 M 希釈した溶液によって電極表面の洗浄を行った。

### 1.2.2 参照電極

参照電極の内部液には、 $5\ \text{cm}^3$  の  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  に  $\text{I}_2$  および tetra-*n*-propylammonium iodide ((*n*-Pro) $_4\text{NI}$ ) をそれぞれ 19 mg および 94 mg 溶解し、15 mM  $\text{I}_2$ 、60 mM (*n*-Pro) $_4\text{NI}$  溶液としたものを用いた。 $\text{I}_2$  および (*n*-Pro) $_4\text{NI}$  の秤量は大気中で行ったが、これらを溶解し内部溶液の調製をする際にはグローブボックス中で操作を行った。この内部液を図 1-2 に示すようにセラミックフィルター付きのパイレックスガラス管に入れ、白金線を浸漬し参照電極とした。このようにして作製した参照電極の電位決定反応は  $\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$  である[10]。本研究ではすべてこの参照電極を使用した。なお、参照電極は実験ごとに新たに作製して使用した。

### 1.2.3 サイクリックボルタンメトリー

アルゴン置換したグローブボックス内で金属塩を溶解調製した浴についての電気化学測定はすべて、図 1-3 に示すような三電極法により行った。電解槽にはガラス製サンプル管 (外径 27 mm、深さ 55 mm) を用い、これをグローブボックス外部から温水を循環することのできるガラス製ウォータージャケット中に設置し、電解浴の温度を調節した。本研究では実験は全て浴温度を  $50\ ^\circ\text{C}$  に保持して行った。浴はマグネティックスタラーによって常に攪拌した。作用極には白金板を用いた。対極は、測定中に作用極において還元反応が起こる際に、対極における酸化反応としての溶融塩  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  の分解反応を避ける目的で、浴中の金属イオンと同じ金属電極を用いた。そうすることによって、対極では浴の分解が起こる代わりに金属の酸化溶出反応が起こり、浴の劣化を防ぐことができると考えたためである。具体的には銅板、ニッケル板、亜鉛板、マグネシウム棒を、測定する浴に応じて使用した。作用極の電位制御および電流値の測定にはポテンシオスタット、関数発生器、クーロメータ等の機能を備えた電気化学アナライザー (ALS 製 660A 型) を用いた。

サイクリックボルタンメトリーは以下の様な操作手順で行った。まず作用極の電位を浸漬電位から卑な方向 (カソード方向) へ掃引する。作用極の電位が浴中に含まれるイオンの還元電位より卑な電位に達し、イオンの還元反応が起こると、作用極に負の電流 (還元電流) が流れる。その後適当と思われる電位で折り返し、貴な方向 (アノード方向) へ掃引する。もしカソード方向への掃引中に作用極表面で金属イオンが還元反応を受けて金属単体として析出していれば、アノード方向への掃引中に酸化反応を受けて溶解するはずである。その際には、作用極には正の電流 (酸化電流) が流れる。このような操作によって、浴中での金属の電析電位を知ることを目的とした。

使用した室温溶融塩は電気伝導度が  $4.3 \times 10^{-4}\ \text{S cm}^{-1}$  という高抵抗の物質である[7]。そこで、測定中に作用極の電位を制御するにあたって、作用極と参照電極との間の電位差には液

抵抗による $iR$ ドロップが含まれていることを考慮する必要がある。そこで、電気化学アナライザーによってサイクリックボルタモグラムの測定前には作用極-参照電極間の抵抗値 $R$ を測定した[14]。そして得られた電位-電流曲線に対して、 $E_c = E - iR$  ( $E$ と $i$ はそれぞれ測定中の電位と電流であり、 $E_c$ は補正後の電位)の式に従った補正を行った。この補正を行った測定についてはその都度断りを入れる。

#### 1.2.4 電気分解

金属塩を溶解した浴について電解実験を行った。電解浴の調製はすべてアルゴン置換したグローブボックス内で行った。電気分解は三電極法により行った。カソードである作用極には白金板、銅板、チタン板あるいは鉄板を用いた。アノードである対極には白金板、銅板、ニッケル板、亜鉛板、マグネシウム棒を用いた。カソード電位および電流値はポテンシostat/ガルバノスタット(北斗電工製HA-501型)により制御し、クーロメータ(北斗電工製HF-201型)により通電量を測定した。

#### 1.2.5 電析物の分析方法

電解実験により得られた電析物の同定と構造解析をX線回折測定(理学株式会社製RINT2200)により行った。使用したX線はMo-K $\alpha$ 線( $\lambda = 70.926$  pm、管電圧 40 kV、管電流 30 mA)またはCu-K $\alpha$ 線( $\lambda = 154.050$  pm、管電圧 40 kV、管電流 30 mA)であり、ゴニオメータは $2\theta$ - $\theta$ 法により走査した。発散、散乱、発光スリットはそれぞれ $1/6$  deg.、 $1/6$  deg.、0.3 mmに設定した。表面の形状は走査型電子顕微鏡SEMによって観察し、合金の表面組成分析をEPMAにて行った。

### 2. 実験結果および考察

#### 2.1 室温熔融塩 $\text{TMHATf}_2\text{N}$ の電位窓

まず、 $\text{TMHATf}_2\text{N}$ が分解せず溶媒として安定に使用できる電位範囲(電位窓)を知るために、 $5\text{ cm}^3$ の $\text{TMHATf}_2\text{N}$ に何も加えない状態でサイクリックボルタモグラムの測定した。作用極、対極ともに白金電極を使用し、電位走査速度は $100\text{ mV s}^{-1}$ とした。結果を図2-1に示す。電位 $-3.0\text{ V}$ より卑な電位においては還元電流、 $2.0\text{ V}$ より貴な電位においては酸化電流が流れている。これらの電流は熔融塩の分解によるものである。これより、 $\text{TMHATf}_2\text{N}$ の電位窓は $-3.0\text{ V} \sim 2.0\text{ V}$ であることが分かった。また、ボルタモグラムの測定した際に浴分解が起こると、浴は徐々に褐色を呈した。

#### 2.2 ニッケルの電析

##### 2.2.1 $\text{Ni}^{2+}$ 添加浴におけるサイクリックボルタンメトリー

$5\text{ cm}^3$ の $\text{TMHATf}_2\text{N}$ に $\text{Ni}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ を $0.9\text{ g}$ 溶解して $0.3\text{ M}$ とした浴、および $1.5\text{ g}$ 溶解して $0.5\text{ M}$ とした浴についてそれぞれサイクリックボルタンメトリーを行った。 $\text{Ni}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ を添加した浴は緑がかった黄色をしていた。作用極には白金板、対極にはニッケル板を用い、電位走査速度は $10\text{ mV s}^{-1}$ である。作用極の中心と参照電極との距離は $3\text{ mm}$ で、液抵抗の測定値は、 $0.3\text{ M}$ の浴では $240\ \Omega$ であり、 $0.5\text{ M}$ とした浴では $256\ \Omega$ であった。この値を用いて $iR$ 補正を施したボルタモグラムの図2-2に示す。 $\text{Ni}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ を加えた浴のボルタモグラムには、いずれの濃度においても $-0.2\text{ V}$ より卑な電位で、 $\text{TMHATf}_2\text{N}$ のみの浴には見られなかった還元電流が観測された。 $\text{Ni}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ 濃度 $0.3\text{ M}$ の浴においては、電位 $-0.7\text{ V}$ 付近に $\text{Ni}^{2+}$ イオンの拡散支配によると考えられる電流ピークが観測されるが、 $\text{Ni}$ 濃度のより高い $0.5\text{ M}$ においては還

元電流は単調増加した。このことから、この還元電流はニッケルイオンの還元に基づくものであると思われる。また、電位 $-0.2\text{ V}$ 以上の電位で観測される酸化電流は析出した金属ニッケルの溶解に基づくものと思われる。このことより、 $\text{TMHATf}_2\text{N}$ 浴中での金属Niの析出、溶解反応は、可逆性良く進行するものと思われる。

### 2.2.2 定電位電解

サイクリックボルタモグラムより、約 $-0.2\text{ V}$ 以下ではニッケルイオンの還元反応が起こっていると推測された。このことを確かめるため、ニッケルイオン濃度が $0.5\text{ M}$ の浴において、電位 $-1.2\text{ V}$ で定電位電解を行った。カソードには銅板を用い、アノードにはニッケル板を用いた。カソードに銅板を用いた理由は、銀色を呈する金属ニッケルが電極表面に得られたことを電解後に目視によって知ることができることを期待したためである。銅板は深さ $1.0\text{ cm}$ まで浸漬したので、電極面積は両面を計算に入れて $1.0 \times 1.0 \times 2 = 2\text{ cm}^2$ である。ニッケル板は深さ約 $1\text{ cm}$ まで浸漬した。通電量は $50\text{ C}$ とした。電解中電流値は $-2.0\text{ mA}$ でほぼ一定であり、電解に要した時間は約7時間であった。電解の結果、カソード表面には黒色で薄膜状の電析物が得られた。また、アノードの浸漬部分の表面は平滑で、光沢があった。これは、アノード材が電解中に酸化溶解する際には、表面の凸部から優先的に溶解し、溶解速度の小さい凹部との間に平滑化が進むからである。このように、アノード溶解の結果平滑な表面が得られるという現象は、電解研磨として金属の表面処理に利用されている。電解後、カソード、アノードをともにグローブボックスから出し、メタノールで電極表面の熔融塩を洗い落として分析を行った。

### 2.2.3 電析物の分析

この電析物のX線回折測定を行った結果、図2-3のように、基板である銅のピークに加え、金属ニッケルのピークが $20.0^\circ$ 、 $23.2^\circ$ 、 $33.1^\circ$ 、 $39.0^\circ$ 、 $40.8^\circ$ に観察された。これらのピークはそれぞれfcc金属Niの111面、211面、220面、311面、222面に対応しており、得られた電析物は金属ニッケルであることが確認できた。この結果とサイクリックボルタモグラムより、この室温熔融塩中のニッケルの酸化還元電位は約 $-0.2\text{ V}$ であると推測できる。続いて、定電位電解前後のカソード、アノードの電極の重量変化から、定電位電解における電流効率を算出した。電位 $-1.2\text{ V}$ にて定電位電解後、カソードの銅板の重量は $16.0\text{ mg}$ 増加していた。また、アノードニッケルは $13.5\text{ mg}$ 減少していた。カソード電極の重量増加、アノード電極の重量減少をそれぞれ金属ニッケルの還元析出、酸化溶解によるものと考え、カソードでは $2.52 \times 10^{-4}\text{ mol}$ の $\text{Ni}^{2+}$ が還元析出し、アノードでは $2.30 \times 10^{-4}\text{ mol}$ の金属Niが酸化溶解したことになる。通電量 $50\text{ C}$ であるから、カソード反応をニッケルの2電子還元反応 $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ 、アノード反応をニッケルの2電子酸化反応 $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$ と仮定すると $2.59 \times 10^{-4}\text{ mol}$ のNiがそれぞれ還元、酸化したことになる。よってカソード電流効率は $97.3\%$ 、アノード電流効率は $88.8\%$ と算出できる。なお、電位 $-1.4\text{ V}$ 、 $-1.0\text{ V}$ においても同様に定電位電解を行った結果、ともに電析ニッケルが得られた。それぞれの電析ニッケルについて、走査型電子顕微鏡で表面観察を行った。写真を図2-4に示す。電位 $-1.4\text{ V}$ 、 $-1.2\text{ V}$ 、 $-1.0\text{ V}$ と電解電位が高くなる（過電圧が小さい）ほど、金属ニッケルが緻密に電析していることが分かる。どの電析電位における電析物も、3000倍に拡大すると表面は直径約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の粒からなっていることがみてとれる。ところが、1000倍の写真を比較すると、電位 $-1.4\text{ V}$ で電析した電析物中では、粒は大きさ約 $10\text{ }\mu\text{m}$ の塊を形成しており、電位 $-1.2\text{ V}$ で電析した電析物中で観察される大きさ約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の塊に比べるとやや小さい。このことは、以下の様に説明できると考えた。



電析物の成長は、最初に生成した核となる粒の表面上に次々と新しい粒が生成することによって進む。過電圧が小さい時には、核となる粒の表面上に優先的に次の粒が生成し、それぞれの結晶粒の核が徐々に肥大してゆく。ところが、過電圧が大きくなると、この細かい核が至る所で生成し、それらの各々から成長した粒は小さくなる。さらに、電位 $-1.0\text{ V}$ で電析した薄膜に細かいひびが入っているのは、結晶粒が成長し、すき間を埋めてゆく際に内部に応力を蓄積してゆくからであると考えられる。この薄膜は電極から容易にはがれ落ちた。一方、電位 $-1.2\text{ V}$ 、 $-1.4\text{ V}$ で電析した電析物の密着性は良好であった。

また、この電解浴に使用した溶媒は非常に粘性の高い溶媒なので、拡散支配のもとに電析が起こると考えられる。過電圧が小さいときには電流が小さいので、浴中のイオンの濃度差はあまりなく、結晶のすき間においても十分な金属イオンが存在するので粒は成長することができる。ところが過電圧が大きくなった場合、電析物に一旦凹凸ができると、凸部分付近の金属イオン濃度が高くなるので電析量が多くなり、凹部分付近での金属イオンは欠乏するので電析量が少なくなる。このようにして、大きな過電圧で電析を行うと、すき間の多い電析物が得られるのである。

## 2.3 亜鉛の電析

### 2.3.1 $\text{Zn}^{2+}$ 添加浴におけるサイクリックボルタンメトリー

$5\text{ cm}^3$  の  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  に  $\text{Zn}(\text{Tf}_2\text{N})_2$  を  $0.3\text{ g}$  加え濃度を  $0.2\text{ M}$  とした浴と、 $1.5\text{ g}$  加えて  $0.5\text{ M}$  とした浴についてそれぞれサイクリックボルタンメトリーを行った。 $\text{Zn}(\text{Tf}_2\text{N})_2$  を溶解した浴は白色半透明であった。作用極には白金板、対極には亜鉛板を用い、電位走査速度は  $10\text{ mV s}^{-1}$  とした。作用極と参照電極との距離は  $3\text{ mm}$  で、浴抵抗は  $0.2\text{ M Zn}^{2+}$  では  $198\ \Omega$ 、 $0.5\text{ M Zn}^{2+}$  では  $240\ \Omega$  であった。金属イオン濃度が増加するにつれて液抵抗は増大していると思われる。これは、 $\text{TMHATf}_2\text{N}$  に金属塩を溶解すると、浴の粘性が上がり、抵抗値が上がっているからであると思われる。この浴抵抗値を用いて  $iR$  補正を行った結果を図2-5に示す。図より、カソード方向への電位走査時に電位 $-1.2\text{ V}$  付近から還元電流が観測されること、またその電流は浴中の亜鉛イオン濃度が増大すると増加していることがみてとれる。このことから、電位 $-0.8\text{ V}$  以下で白金上で亜鉛イオンの還元反応が開始していると予想される。アノード方向への掃引時には、電位 $-0.5\text{ V}$  付近までカソード方向への掃引時より大きなカソード電流が観測されている。これは、カソード方向への掃引時に白金電極の表面が還元析出した金属亜鉛によって覆われ、その表面へのさらなる電析が起こりやすくなっているからであると思われる。また、電位 $-0.5\text{ V}$  以上の電位では酸化電流が観測された。この酸化電流は析出した金属亜鉛の溶解によるものと思われる。

### 2.3.2 定電位電解

図2-5における還元電流が浴中の亜鉛の還元析出反応であることを確認するため、電位 $-1.2\text{ V}$  で定電位電解を行った。カソードには、電解後に金属亜鉛が電極表面に電析したことを目視によって判断できることを期待して銅板を用い、アノードには亜鉛板を用いた。カソードの銅板を浸漬した部分の面積は  $1\text{ cm}^2$  で、また、アノードの亜鉛板は約  $1\text{ cm}$  の深さに浸漬した。浴中の亜鉛イオン濃度は  $0.5\text{ M}$  とした。通電量は  $4.22\text{ C}$  とした。定電位電解中の電流値は  $-0.3\text{ mA}$  でほぼ一定であり、電解に要した時間は約3時間であった。電解の結果、カソード表面には黒色の電析物が認められた。また、アノード表面の浸漬部分は平滑で、光沢がみられた。サイクリックボルタモグラムを考慮すると、この室温溶融塩中での亜鉛の酸化還元

電位は約-0.5 V付近であると考えられる。電解後のカソード、アノードともにグローブボックス外に出したのち、メタノールで洗浄し、分析を行った。

### 2.3.3 電析物の分析

この電析物のX線回折を測定した結果を図2-6に示す。基板の銅のピークと同時に、hcp金属である亜鉛の002、100、102、110、112、201に対応した回折ピークが $16.5^\circ$ 、 $17.7^\circ$ 、 $19.6^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $30.9^\circ$ 、 $35.2^\circ$ 、 $36.8^\circ$ に観測されることから、電析物は金属亜鉛であるといえる。また、電流効率の計算を行った。電解後にはカソードの銅板の重量は電析前より1.5 mg増加していた。これは亜鉛原子 $2.3 \times 10^{-5}$  molにあたり、カソード反応を亜鉛の2電子反応 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ と考えるとカソード電流効率は105%となる。またアノードの亜鉛板の重量は、電解後には1.0 mg減少していた。これは亜鉛原子 $1.53 \times 10^{-5}$  molにあたる。アノード反応を亜鉛の2電子反応 $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ と考えるとアノード電流効率は70.2%となる。

また、電位-1.5 Vにおいても定電位電解を行った結果、同様の電析亜鉛が得られた。電析電位による電析物の表面形状の違いを比較するため、電位-1.5 Vで電析した金属亜鉛と電位-1.2 Vで電析した金属亜鉛の走査型電子顕微鏡による写真を図2-7に示す。3000倍に拡大した写真より、電位-1.2 Vにおける電析物は直径約 $1 \mu\text{m}$ の粒から成っていることがみてとれる。対して、電位-1.5 Vにおける電析物では明確な粒はみられず、綿状の電析物が約 $10 \mu\text{m}$ の大きさの塊を形成している。このような違いが表れた理由もニッケル電析の場合と同様であり、浴の粘性が高いためにすき間の多い電析物が得られているものと考えられる。

## 2.4 マグネシウムの電析

### 2.4.1 $\text{Mg}^{2+}$ 添加浴におけるサイクリックボルタンメトリー

TMHATf<sub>2</sub>Nに $\text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ を加え濃度を0.1 M、0.3 Mとした2つの浴についてのサイクリックボルタモグラムを測定した結果を図2-8に示す。作用極には白金板、対極にはマグネシウム棒を用いた。電位走査速度は $10 \text{ mV s}^{-1}$ とした。TMHATf<sub>2</sub>Nは電位-3.0 V以下ではそれ自身が分解反応を起こすため、分解による還元電流が流れているが、電位-3.4 V付近において、浴中のマグネシウムイオン濃度に応じた還元電流ピークが見られた。よって、この電位でマグネシウムの還元反応が起こっていると考えられる。また、アノード方向への掃引の際には酸化電流方向へのピークが認められ、浴の分解による還元電流に重なって酸化電流が流れているのがわかる。このことから、この電位付近で可逆的な酸化還元反応が起こっていると考えられる。

### 2.4.2 定電位電解

0.5 M  $\text{Mg}^{2+}$ の浴を用い、電位-3.4 Vで定電位電解を行った。カソードには、電解後に金属が電極表面に得られたことを目視によって確認できることを期待して銅板を用い、アノードにはマグネシウム棒を用いた。銅板の浸漬部分の面積は $1 \text{ cm}^2$ 、マグネシウム棒の浸漬部分の長さは約1 cmとした。通電電気量は8 Cとし、これに要した電解時間は約50時間であった。電流値は電解開始直後には約-0.33 mAであったのに対し、電解中に徐々に増加し、電解終了時には約-0.45 mAになった。電解後、カソード表面には黒色でデンドライト状の電析物が得られた。アノードであるマグネシウム棒の浸漬部分は電解前よりも細くなっていた。また電解浴は茶色に変色していた。これは電解中に溶融塩TMHATf<sub>2</sub>Nの分解がおこったからである。電解中に電流値が増加したのは、カソード表面にデンドライト状に成長した表面積の大きな電析物のためにカソードの有効面積が増加したためと考えられる。この電析物は電極



への密着性が非常に悪く、容易に剥がれ落ちた。また、電析物はグローブボックス外に出した後、メタノールで洗浄すると激しく反応し、白色に変化した。これは、電析物がメタノールと反応しメトキシドになったものと思われる。よって、電解後のカソードの洗浄は2-プロパノール（ナカライテスク株式会社製）を用いて行った。

### 2.4.3 電析物の分析

電解によって得られた電析物をX線回折で測定した。測定時には電析物を銅電極から剥がし、粉末状となったものを両面テープを用いてアクリル板上に押し固めることによって測定試料を作成した。その測定結果を図2-9に示す。アクリル板および両面テープの樹脂のものと思われるバックグラウンドがあるので、アクリル板に両面テープを貼ったもののみをX線回折測定したデータも同時に示す。hcp 金属であるマグネシウムのものであると思われる回折ピークが $14.6^\circ$ 、 $15.6^\circ$ 、 $16.6^\circ$ 、 $21.5^\circ$ 、 $25.5^\circ$ 、 $27.8^\circ$ に観測されたことから、電析物は金属マグネシウムであるということが確認できた。さらに電位 $-3.0\text{ V}$ 、 $-2.8\text{ V}$ で同様に電析を行っても金属マグネシウムが得られた。これら2つの電位で電析を行って得られた電析物の、走査型電子顕微鏡による表面形状の写真を図2-10に示す。電析マグネシウムは大気中に出すと表面がただちに酸化し、導電性が低下するため鮮明なSEM像を得にくかった。電析物がデンドライト状となるのは、マグネシウムの酸化還元反応の交換電流密度が非常に高いため、基板の銅電極上よりも、基板上に析出したマグネシウム原子付近で優先的にマグネシウムの還元反応が起こることが原因であると考えられる。電析マグネシウムの大部分は電析後の洗浄および乾燥時に電極から剥がれ落ちるため、カソード電極の重量変化および電流効率を正確に測定することはできなかった。

### 2.4.4 カソード電極材の違いによる電析状態の違い

前項では、銅板上への電析マグネシウムはデンドライト状になることを述べた。このような電析形態は、電析基板に依存することがある。そこで、カソードの材質によって電析状態がどのように変わるか調べた。チタン板を用い、 $\text{Mg}^{2+}$  濃度  $0.5\text{ M}$ 、電位 $-3.4\text{ V}$ で電解を行った。チタン板は深さ  $0.5\text{ cm}$  まで浸漬したので、電極面積は  $1.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm} \times 2 = 1.5\text{ cm}^2$  となる。アノードにはマグネシウム棒を深さ  $1\text{ cm}$  まで浸漬して使用した。電解中の電流値は $-0.06\text{ mA}$ で一定であり、通電電量が $8\text{ C}$ に達した際に電極表面を観察したが電析物は観測されなかった。さらに、鉄板を用いて同様の条件で電析を行った。鉄板も深さ  $0.5\text{ cm}$  まで浸漬し、電極面積を  $1.5\text{ cm}^2$ とした。電解中、電流値は $-0.27\text{ mA}$ のほぼ一定値を示していた。通電電量が $8\text{ C}$ に達した際には、電極表面にわずかに電析物が見られた。

## 2.5 チタンの電析

### 2.5.1 $\text{Ti}^{4+}$ 添加浴について

これまでの実験で使用した電解浴については、電析させたい金属と  $\text{TiF}_2\text{N}$ -アニオンからなる塩を合成し、その金属塩を  $\text{TMHATiF}_2\text{N}$  に溶解することによって浴の調製を行ってきたが、Tiの電析実験については液体の四塩化チタン  $\text{TiCl}_4$ （日鉱金属株式会社より提供）を  $\text{TMHATiF}_2\text{N}$  に直接混合することによる浴の調製を試み、得られた浴中のチタニウムイオンの挙動を調査した。 $5\text{ cm}^3$ の  $\text{TMHATiF}_2\text{N}$  に対して、 $\text{TiCl}_4$ を加えたものを電解浴とした。 $\text{TMHATiF}_2\text{N}$ と四塩化チタンを混合する操作はグローブボックス外ですばやく行った。 $\text{TiCl}_4$ を  $0.2\text{ cm}^3$ 加えたものと  $0.5\text{ cm}^3$ 加えたものについてそれぞれ実験を行った。 $\text{TiCl}_4$ の密度は  $1.73\text{ g cm}^{-3}$  ( $20^\circ\text{C}$ )、分子量は  $189.9$ であることから、体積  $0.2\text{ cm}^3$  および  $0.5\text{ cm}^3$ の  $\text{TiCl}_4$ はそれぞれ  $1.84 \times$

$10^{-3}$  mol および  $4.6 \times 10^{-3}$  mol に相当する。無色透明の四塩化チタンを  $0.2 \text{ cm}^3$  加えた浴はグローブボックス内でマグネティックスターによって攪拌すると、均一な黄色の液体となり、攪拌を止めて長時間放置しても分離することは無かったが、 $0.5 \text{ cm}^3$  加えたものは攪拌を止めた後静置すると全体が2層に分かれていた。上層部は黄色、下層部は無色透明であった。上層部は  $\text{TiCl}_4$  が  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  と反応したもので、下層部は溶け残った  $\text{TiCl}_4$  と思われる。 $\text{TiCl}_4$  を  $0.5 \text{ cm}^3$  加えた浴はさらに長い時間放置すると、容器の外壁に棘状の結晶が付着していた。

### 2.5.2 サイクリックボルタンメトリー

$5 \text{ cm}^3$  の  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  に  $\text{TiCl}_4$  をそれぞれ  $0.2 \text{ cm}^3$ 、 $0.5 \text{ cm}^3$  混合した浴についてのサイクリックボルタモグラムの図2-11を示す。作用極、対極ともに白金電極を用いた。測定時には  $iR$  補正を行った。作用極-参照電極間の距離は  $3 \text{ mm}$  であり、 $\text{TiCl}_4$  を  $0.2 \text{ cm}^3$ 、 $0.5 \text{ cm}^3$  混合した浴に対して抵抗値はそれぞれ  $187 \Omega$ 、 $372 \Omega$  であった。電位  $0.0 \text{ V}$  付近にカソード電流ピーク、 $0.2 \text{ V}$  付近にアノード電流ピークが見られた。この電流は、加えた  $\text{TiCl}_4$  の濃度が増大するにつれて大きくなっていることから、混合した  $\text{TiCl}_4$  中のチタンイオンが、 $\text{TMHATf}_2\text{N}$  浴中で還元反応  $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$  および酸化反応  $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + e$  を受けていると考えられる。

### 2.5.3 定電位電解

$\text{TiCl}_4$  を  $0.2 \text{ cm}^3$  混合した浴について定電位電解を行った。電解電位は  $-2.0 \text{ V}$ 、 $-2.5 \text{ V}$ 、 $-3.0 \text{ V}$ 、 $-3.4 \text{ V}$  の四つの電位とした。カソードには銅板、アノードには白金板を用いた。通電電量は全て  $4.5 \text{ C}$  とした。電解直後にはカソード表面へ黒色の粉末状の物質が付着していたが、カソードをグローブボックス外に出し、メタノールで洗浄するとこの物質はすべて流れ落ちた。電解後の浴は黒く濁っていた。

## 2.6 銅-マグネシウム合金の電析

### 2.6.1 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 添加浴におけるサイクリックボルタンメトリー

$\text{TMHATf}_2\text{N}$  中に銅イオン、マグネシウムイオンをともに共存させた浴の電気化学挙動を調べる前に、まず銅イオンのみを存在させた浴について検討した。

銅イオンのみを含む浴中では、1価の銅イオンが安定であることがこれまでの研究[11,12] (第1部参照) から明らかになっており、電析銅はこの1価の銅イオンの還元によって得られる。1価の銅イオンを含む浴を得るため、ここでは浴中の2価の銅イオンを金属銅により還元し、1価の銅イオンに変換した。体積  $5 \text{ cm}^3$  の  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  に  $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2$  を加え  $0.01 \text{ M}$  とした後、温度  $50^\circ\text{C}$  に保って表面を硝酸で洗浄した銅板を72時間浸漬した後、浸漬した銅板の重量を測定したところ、浸漬前に比べ  $1.7 \text{ mg}$  減少していた。これは金属銅  $2.68 \times 10^{-5} \text{ mol}$  にあたる。よって反応  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow 2\text{Cu}^+$  によって生じた1価の銅イオンは  $5.32 \times 10^{-5} \text{ mol}$  である。溶媒  $\text{TMHATf}_2\text{N}$  は  $5 \text{ cm}^3$  であるから、1価の銅イオン濃度は約  $0.02 \text{ M}$  である。また、銅板浸漬前には緑色をしていた浴が、浸漬後には色が薄くなっていた。これは2価の銅イオンが緑色を呈するのに対して、1価の銅イオンは無色であるためと考えられる。この浴についてサイクリックボルタモグラムの測定した。 $iR$  補正を施した結果を図2-12に示す。

上で得られた浴に  $\text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2$  を加えて濃度  $0.5 \text{ M Mg}^{2+}$  とし、全体として  $0.5 \text{ M Mg}^{2+} - 0.02 \text{ M Cu}^+$  とした浴を調製した。浴中の銅(I)イオン濃度に対して、マグネシウムイオン濃度を非常に大きくしたのは以下のような理由からである。これまでの研究で、金属銅は電位  $0.0 \text{ V}$  で電析することが可能であることがわかっている[11,12]。一方、先に示したようにマグネシウムの電析は電位  $-2.8 \text{ V}$  より卑な電位で起こる。このように還元電位の差が大きい銅とマグネ

シウムイオンが共存する浴を定電位で電解する場合、マグネシウム電析の過電圧に比較して銅電析の過電圧が大きいため、銅の還元が優先的に起こると考えられる。そこで本研究では、銅(I)イオン濃度に対して、マグネシウムイオン濃度を高く設定することで、できるだけマグネシウムが電析しやすい環境にしたのである。

この浴を用いてサイクリックボルタモグラムを測定した。このとき、作用極には白金板、対極には銅板を用い、 $10 \text{ mV s}^{-1}$ で走査した。得られたサイクリックボルタモグラムを図2-12に示す。合わせて電流方向に拡大したボルタモグラムも示す。 $0.02 \text{ M Cu}^+$ の浴では、電位 $-0.5 \text{ V}$ 付近に還元電流ピークが見られる。これは1価の銅イオンの還元反応 $\text{Cu}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Cu}$ による電流である。 $0.5 \text{ M Mg}^{2+} - 0.02 \text{ M Cu}^+$ とした浴でも、 $\text{Cu}^+ 0.02 \text{ M}$ の浴と同じ電位において還元電流ピークが見られる。

## 2.6.2 定電位電解

$0.5 \text{ M Mg}^{2+} - 0.02 \text{ M Cu}^+$ の浴について、電位 $-2.8 \text{ V}$ 、 $-3.0 \text{ V}$ 、 $-3.2 \text{ V}$ 、 $-3.4 \text{ V}$ で定電位電解を行った。カソードにはチタン板、アノードには銅板を用い通電電気量は $13 \text{ C}$ とした。チタン板の浸漬部分の面積は $1.5 \text{ cm}^2$ である。電解後には、カソード表面に電析物が得られた。この電析物は主に黒色で一部が茶褐色であった。また、密着性は非常に悪く、電解後に2-プロパノールによって洗浄を行った際にその一部が剥がれ落ちた。この電解後、アノードの重量は $7.8 \text{ mg}$ 減少した。したがって、アノードの銅が溶解する電流効率は、銅の1電子反応と考えた場合 $98 \%$ であった。また、電解後の浴中は黒色の粉末が浮遊していた。これは、銅電析の過電圧が非常に大きいためカソード近傍での還元反応によってできた金属銅が電極表面に付着せずに浮遊したものと考えられる。

## 2.6.3 電析物の分析

電解によって得られた電析物をEPMAで分析した結果を表2-1にまとめる。より卑な電位での電析ほど、マグネシウム含有量の多い電析物を与える傾向にあると考えられる。

X線回折を測定した結果は図2-13のようになった。基板のチタンの回折ピークが $35.1^\circ$ 、 $38.4^\circ$ 、 $40.2^\circ$ 、 $53.0^\circ$ 、 $63.0^\circ$ 、 $70.7^\circ$ 、 $76.3^\circ$ 、 $92.6^\circ$ に観測されたのと同時に金属銅のピークが $43.3^\circ$ 、 $50.4^\circ$ 、 $74.1^\circ$ に認められた。また、金属マグネシウムの回折や銅-マグネシウム合金 $\text{Cu}_2\text{Mg}$ および $\text{CuMg}_2$ の回折は見られなかった。銅-マグネシウムの状態図(図2-14)によると、銅へのマグネシウムの固溶限は数%である。従ってこの電析で得られた電析物は銅の構造にマグネシウムが過飽和な状態で固溶していると考えるのが妥当であると思われる。電析物のSEM写真を図2-15に示す。図より、電析物は直径約 $1 \mu\text{m}$ の粒から成っている。マグネシウム含有率が $22 \text{ at.}\%$ である電析物には、大きさ約 $7 \mu\text{m}$ の、白色で塊状の電析物が見受けられる。これは、銅とマグネシウムがアモルファス状に電析したのではないかと考えられる。

表2-1 電析 Cu-Mg 合金の EPMA による表面組成分析結果

電析電位 (V vs. I/I <sub>3</sub> -)	電析物組成 (Cu : Mg, at.%)
-2.8	97 : 3
-3.0	96 : 4
-3.2	91 : 9
-3.4	77 : 23

### 3. 結言および今後の展望

本研究では新しいアンモニウムイミド系室温熔融塩であるTMHATf<sub>2</sub>Nを電析浴として使用し、卑金属と合金の電析とを試みた。その結果、以下のような知見を得た。

- (1) 室温熔融塩 TMHATf<sub>2</sub>N に、金属と Tf<sub>2</sub>N からなる金属塩である銅塩 Cu(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>、ニッケル塩 Ni(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>、亜鉛塩 Zn(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>、マグネシウム塩 Mg(Tf<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> を溶解した浴のサイクリックボルタンメトリーから、浴中の各金属イオンが酸化還元を受けていることを確認した。
- (2) ニッケルおよび亜鉛、マグネシウム金属イオンを溶解した浴についてそれぞれ定電位電解を行い、得られた電析物が金属の単体であるということを X 線回折によって確認した。電析物の外観は平滑ではなく、金属光沢は見られなかった。表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、凹凸の多い電析状態であることが分かった。
- (3) 室温熔融塩 TMHATf<sub>2</sub>N 中に TiCl<sub>4</sub> を混合することによってチタンイオンを含んだ浴を調製することを試みた。そのようにして作製した浴をサイクリックボルタンメトリーによって調査したところ、イオンの酸化還元反応と思われる電流が見られたが、還元電流の観測された電位で定電位電解を行ったところ、カソードへの電析物は得られなかった。
- (4) 室温熔融塩中で銅-マグネシウム合金を電析するために銅イオン、マグネシウムイオンを同時に溶かした浴からの電析を試みた。得られた電析物の組成を調査したところ、約 77 at.% が銅であった。マグネシウムは銅の中に固溶していると考えられる。よりマグネシウム濃度の大きい合金を電析するために、浴濃度や電析電位等について、さらなる最適化が必要であると思われる。

### 4. 参考文献

- [1] F. H. Hurley and T. P. J. Wier Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, 98, 203.
- [2] J. S. Wilkes, J. Levisky, and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1263.
- [3] 高橋節子, 佐伯 功, 田中菊子, 金刺 久義, 日新製鋼技報, **1989**, 60, 36.
- [4] K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168.
- [5] 片山 靖, 美浦隆, 岸 富也, 表面技術, **2001**, 52, 64.
- [6] 松本 一, 宮崎義憲, 石川 博, 公開特許広報, 平成 11 年 - 297355
- [7] J. Sun, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 8858.
- [8] M. Forsyth, N. Amini, J. Sun, P. Meakin, and D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4164.
- [9] 佐藤祐一, 表面技術, **1995**, 46, 1094.
- [10] 伊豆津公佑, 非水溶媒の電気化学, 培風館, 東京 (1995) 138.
- [11] 新田耕司, 京都大学大学院工学研究科修士学位論文 (2000).
- [12] K. Murase, K. Nitta, T. Hiratou, Y. Awakura, *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, 31, 1089.
- [13] C. Buzea and T. Yamashita, *Supercond. Sci. Technol.*, **2001**, 14, 115.
- [14] P. He and L. R. Faulkner, *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 517.

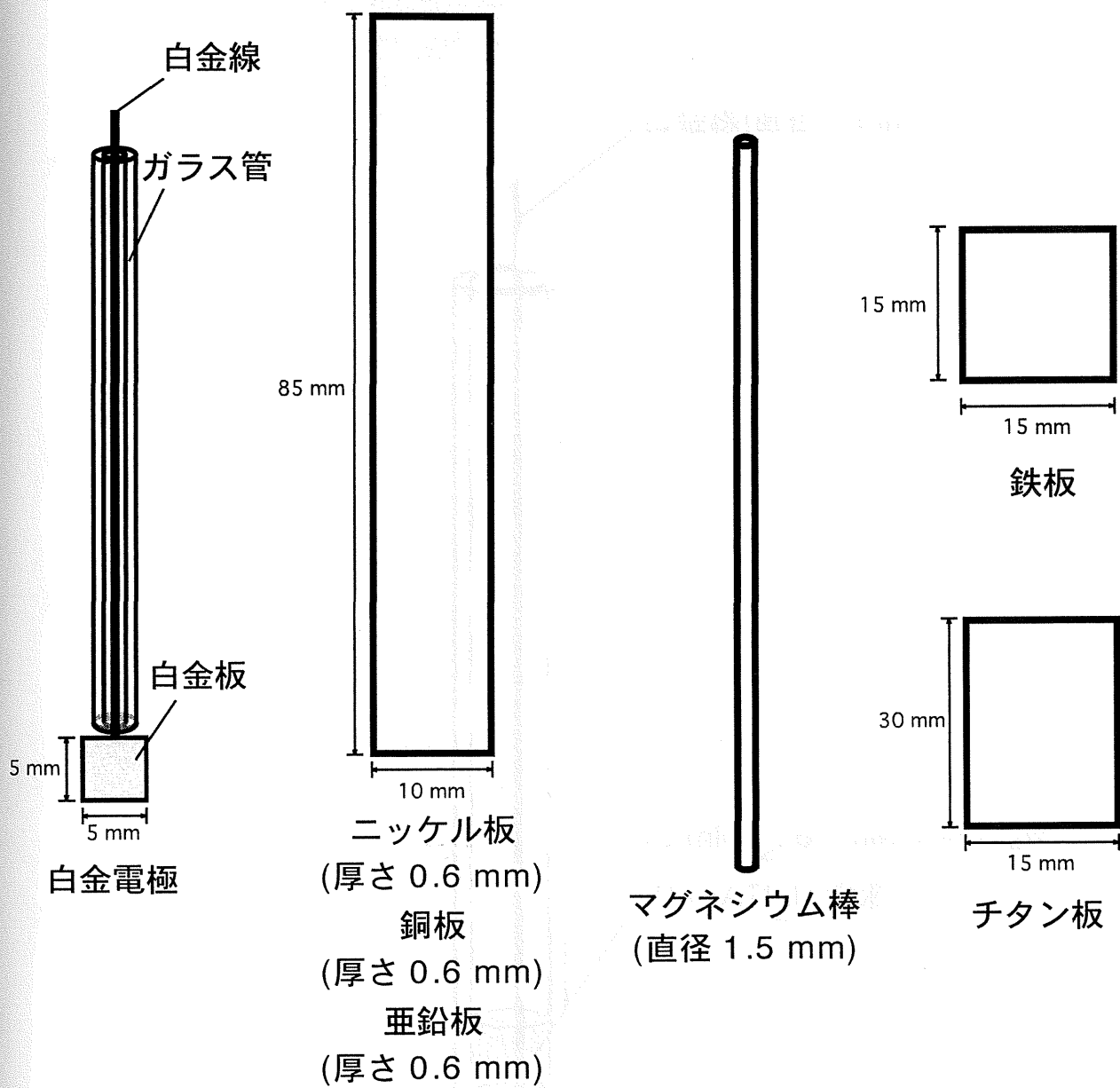


図 1-1 電極形状



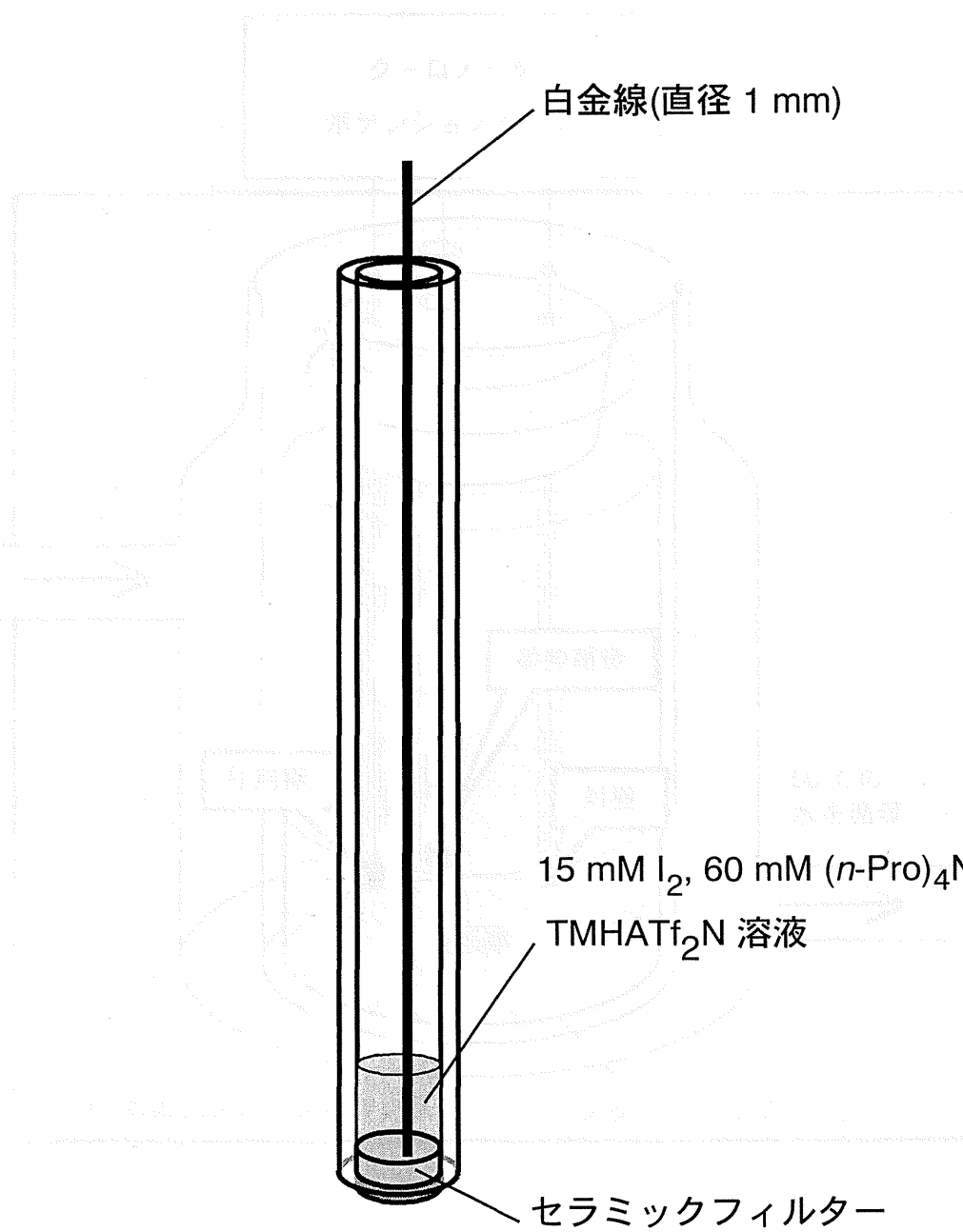


図 1-2 参照電極



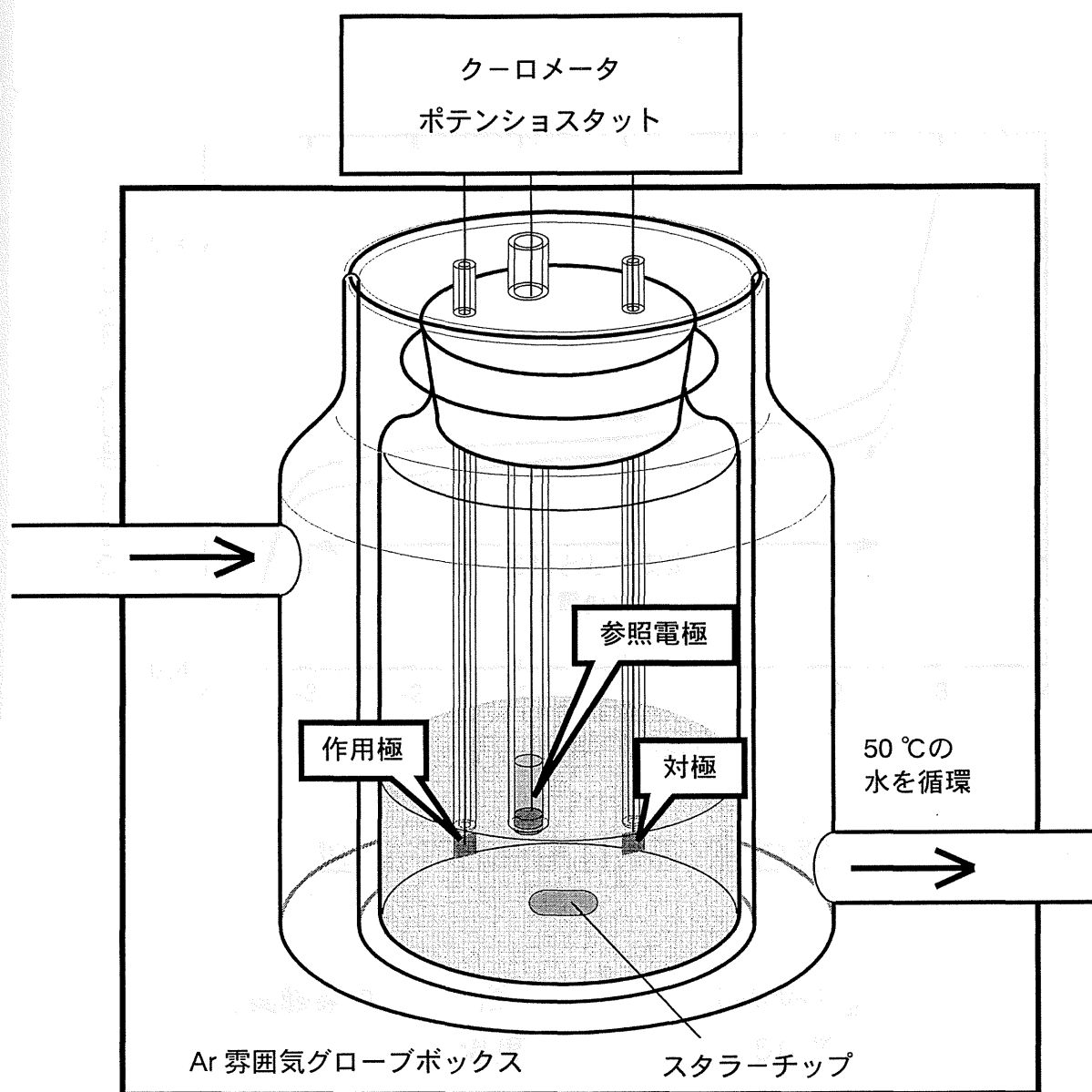


図 1-3 電解装置図

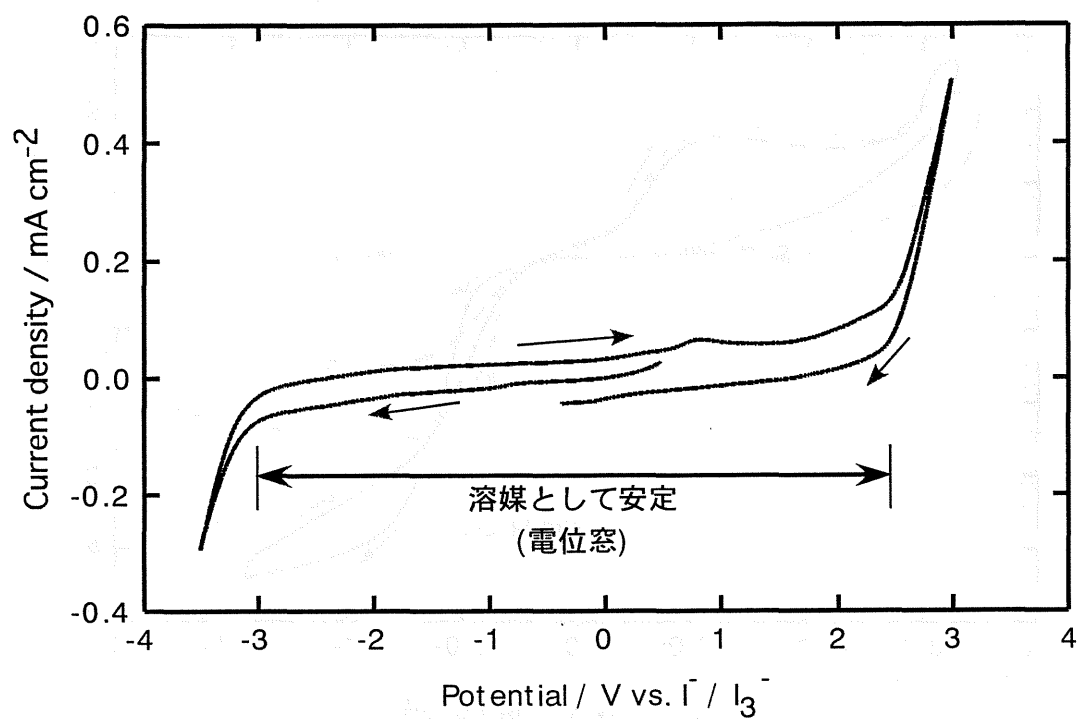


図 2-1 TMHATf<sub>2</sub>Nの電位窓

(実験条件)	浴	TMHATf <sub>2</sub> N
	温度	50 °C
	作用極	白金板
	対極	白金板
	電位走査速度	100 mV s <sup>-1</sup>

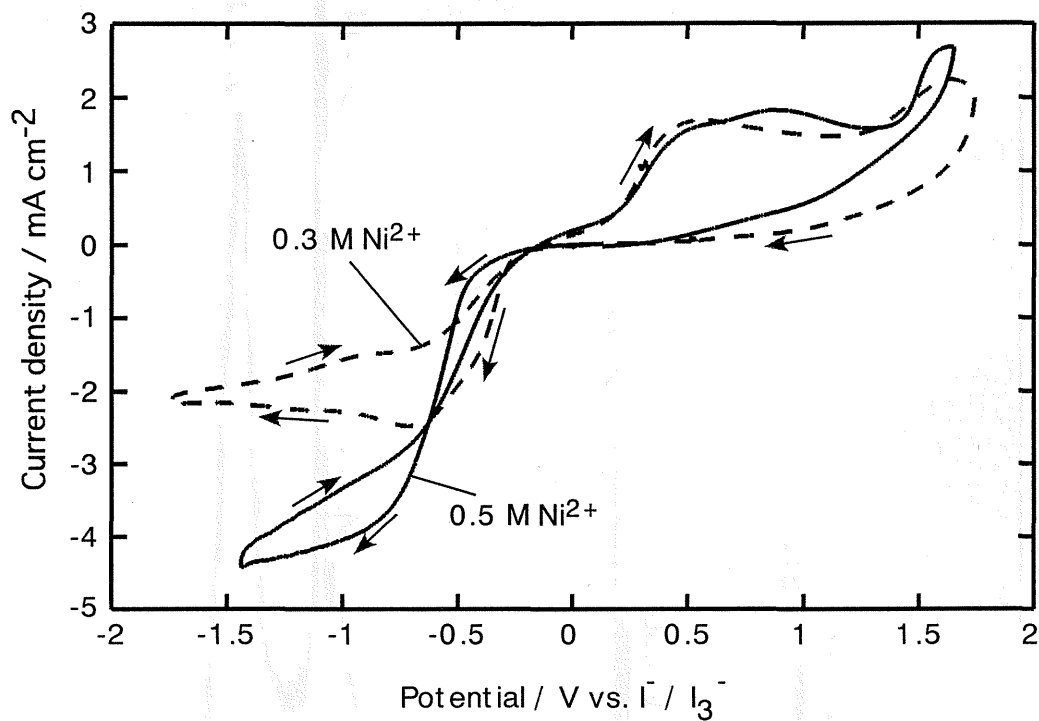


図 2-2 ニッケルイオンを含んだ浴の  
サイクリックボルタモグラム

(実験条件) 浴  $\text{Ni}(\text{Tf}_2\text{N})_2$  in  $\text{TMHATf}_2\text{N}$   
 温度  $50\text{ }^\circ\text{C}$   
 作用極 白金板  
 対極 ニッケル板  
 電位走査速度  $10\text{ mV s}^{-1}$

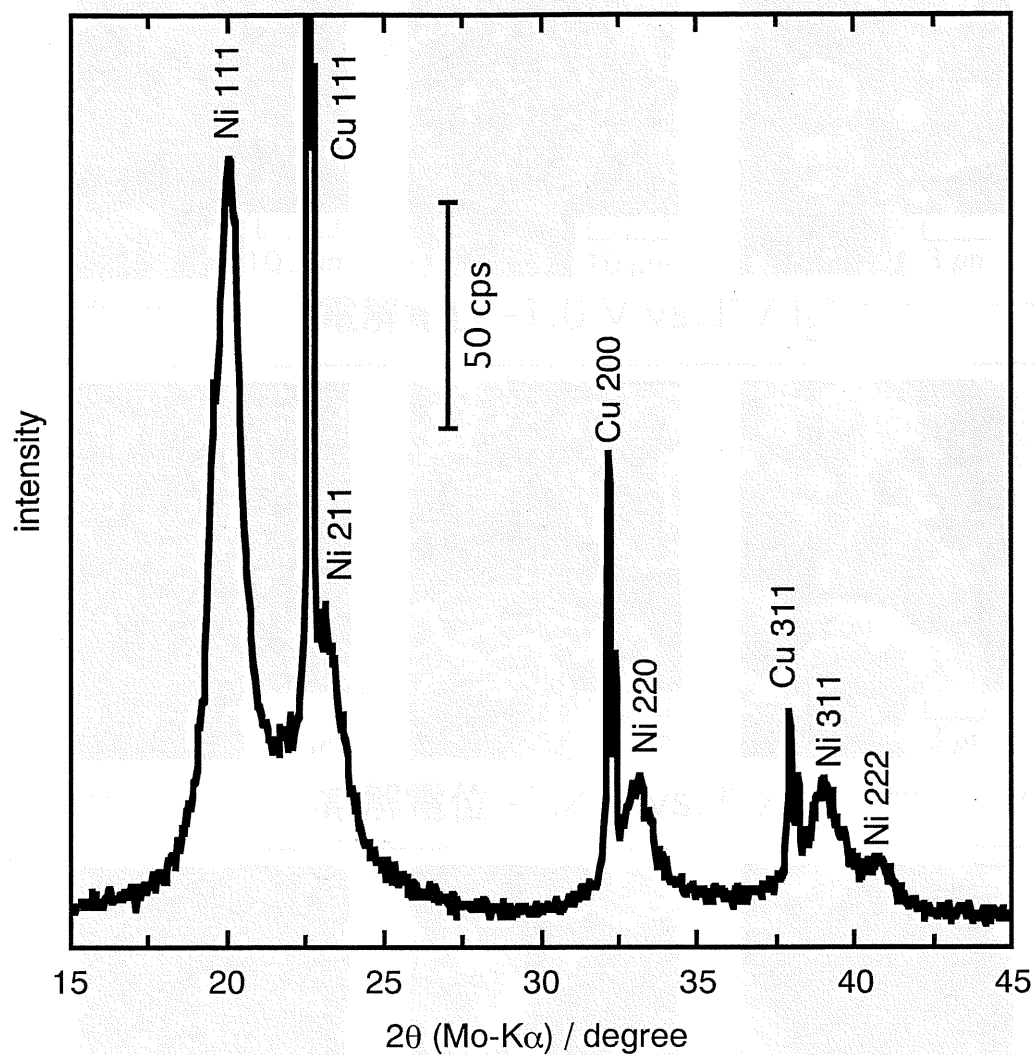


図 2-3 電析ニッケルのX線回折  
(Cu 基板上に電析)

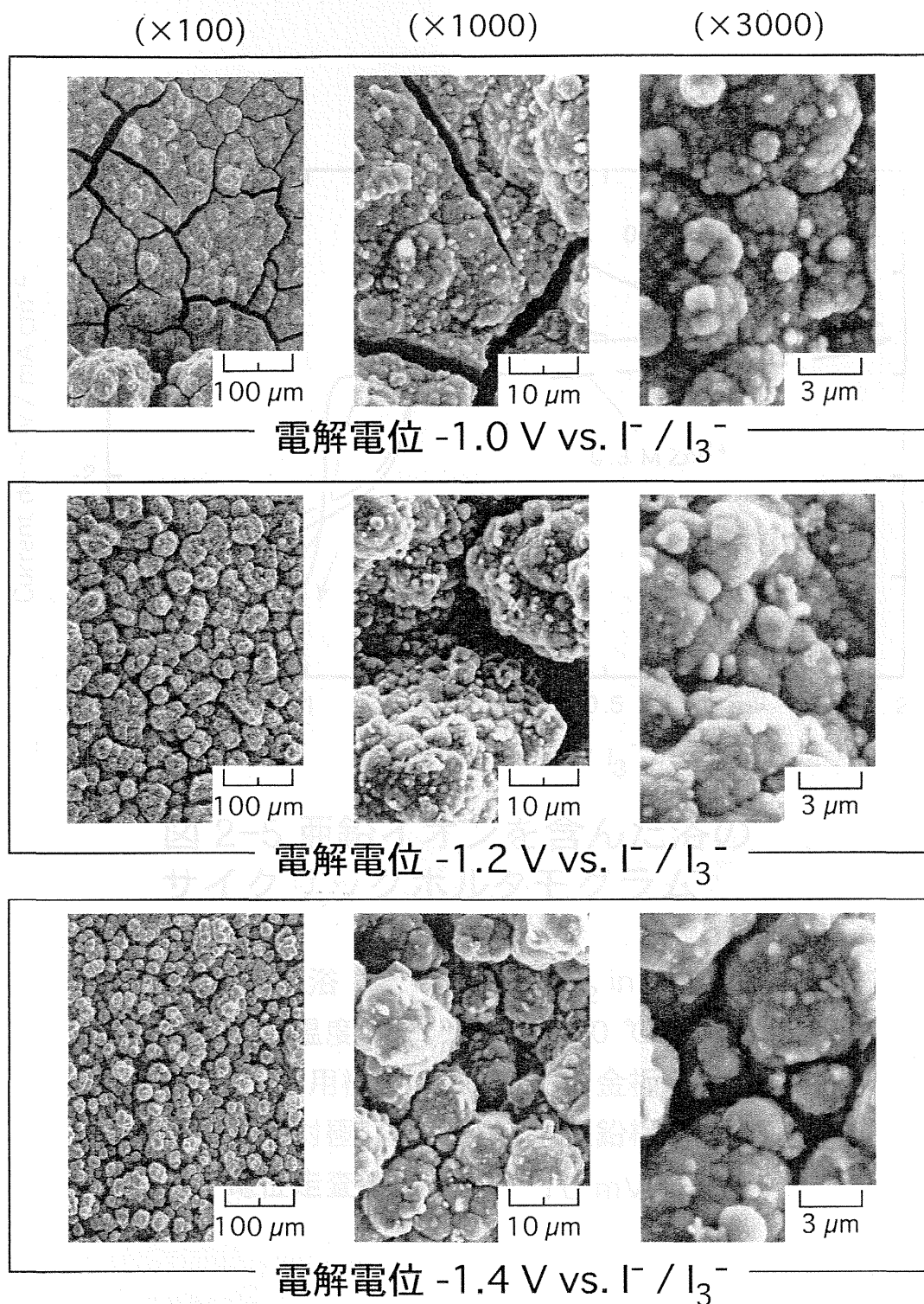


図2-4 電析ニッケルの SEM 写真

(電析条件)	電解浴組成	0.5 M $\text{Ni}^{2+}$
	カソード	銅板
	アノード	ニッケル板



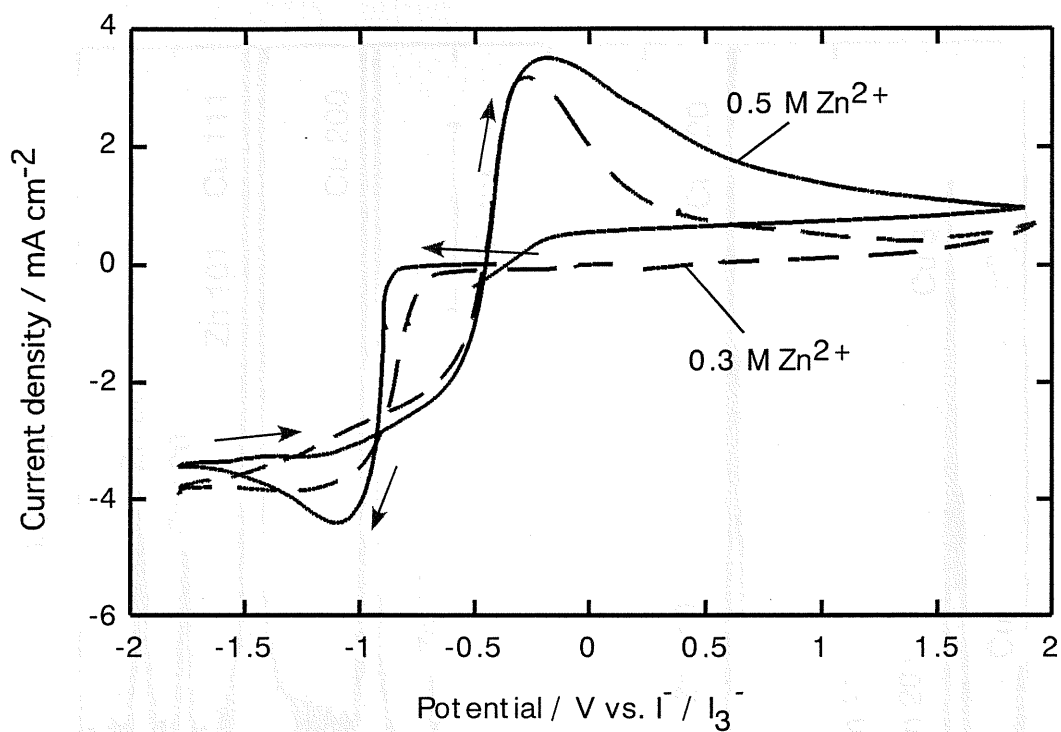


図 2-5 亜鉛イオンを含んだ浴の  
サイクリックボルタモグラム

(実験条件)	浴	$\text{Zn}(\text{Tf}_2\text{N})_2$ in $\text{TMHATf}_2\text{N}$
	温度	50 °C
	作用極	白金板
	対極	亜鉛板
	電位走査速度	10 mV s <sup>-1</sup>



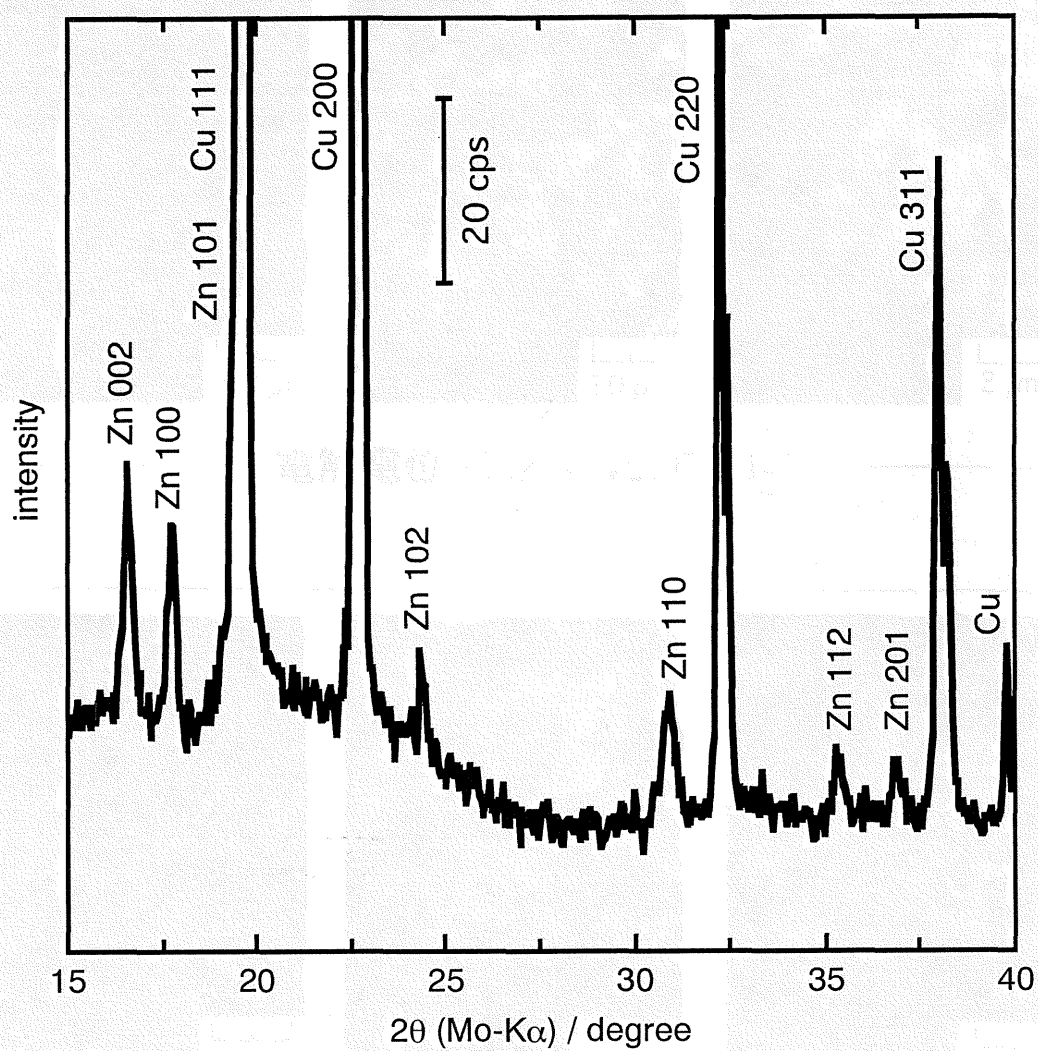
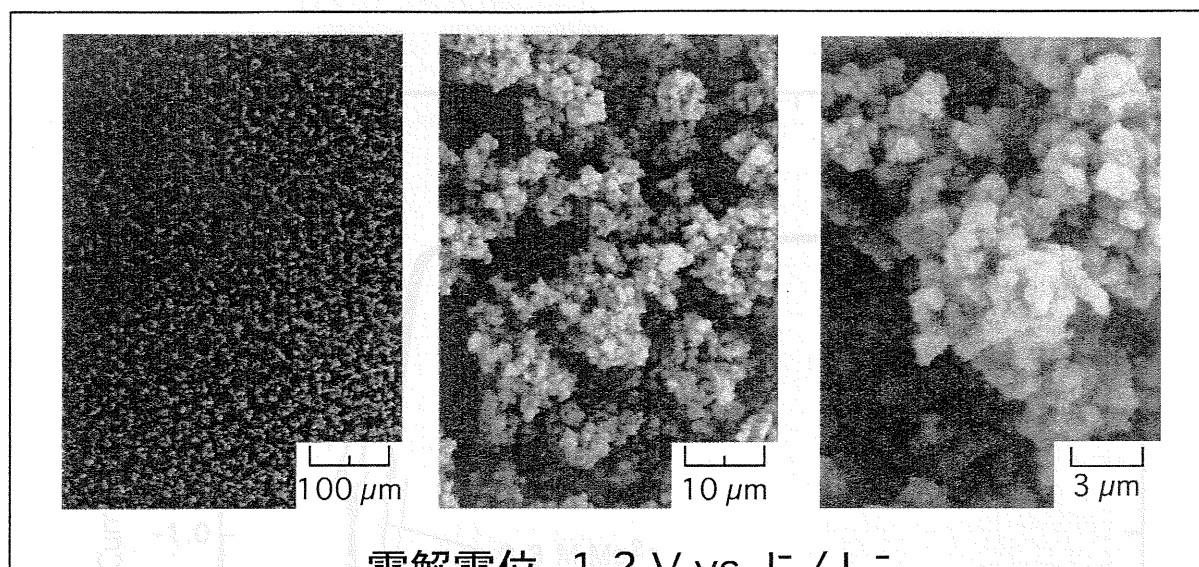


図 2-6 電析亜鉛のX線回折  
(Cu基板上に電析)

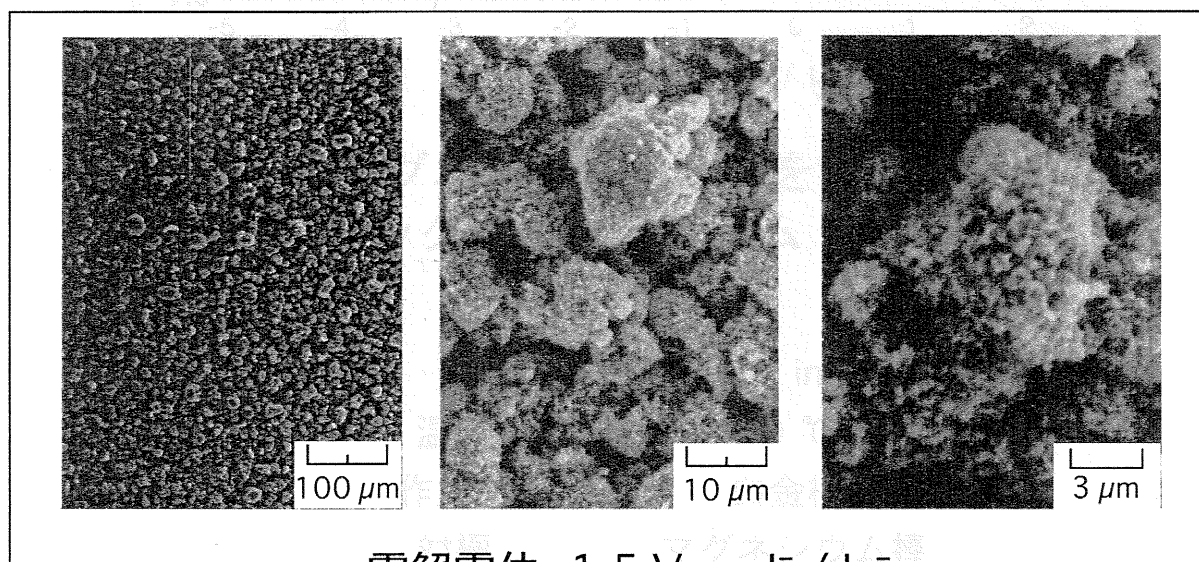
(×100)

(×1000)

(×3000)



電解電位  $-1.2 \text{ V vs. } I^- / I_3^-$



電解電位  $-1.5 \text{ V vs. } I^- / I_3^-$

図 2-7 電析亜鉛のSEM写真

(電析条件) 電解浴組成  $0.5 \text{ M Zn}^{2+}$   
カソード 銅板  
アノード 亜鉛板

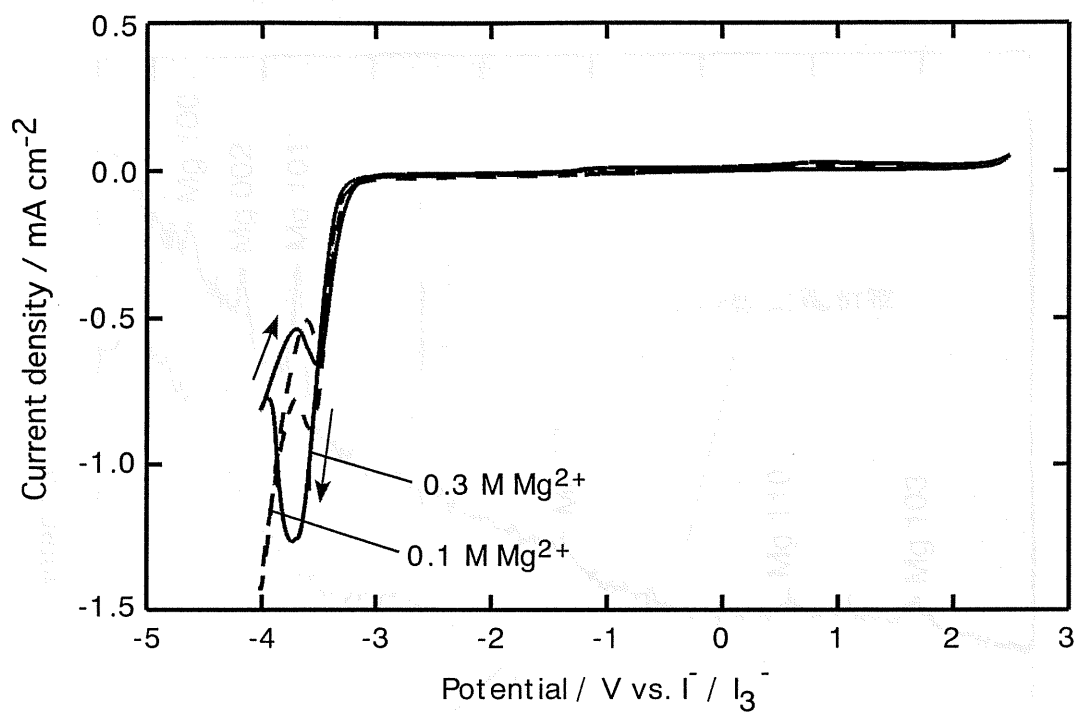


図 2-8 マグネシウムイオンを含んだ浴の  
サイクリックボルタモグラム

(実験条件)	浴	Mg(Tf <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> in TMHATf <sub>2</sub> N
	温度	50 °C
	作用極	白金板
	対極	マグネシウム棒
	電位走査速度	10 mV s <sup>-1</sup>

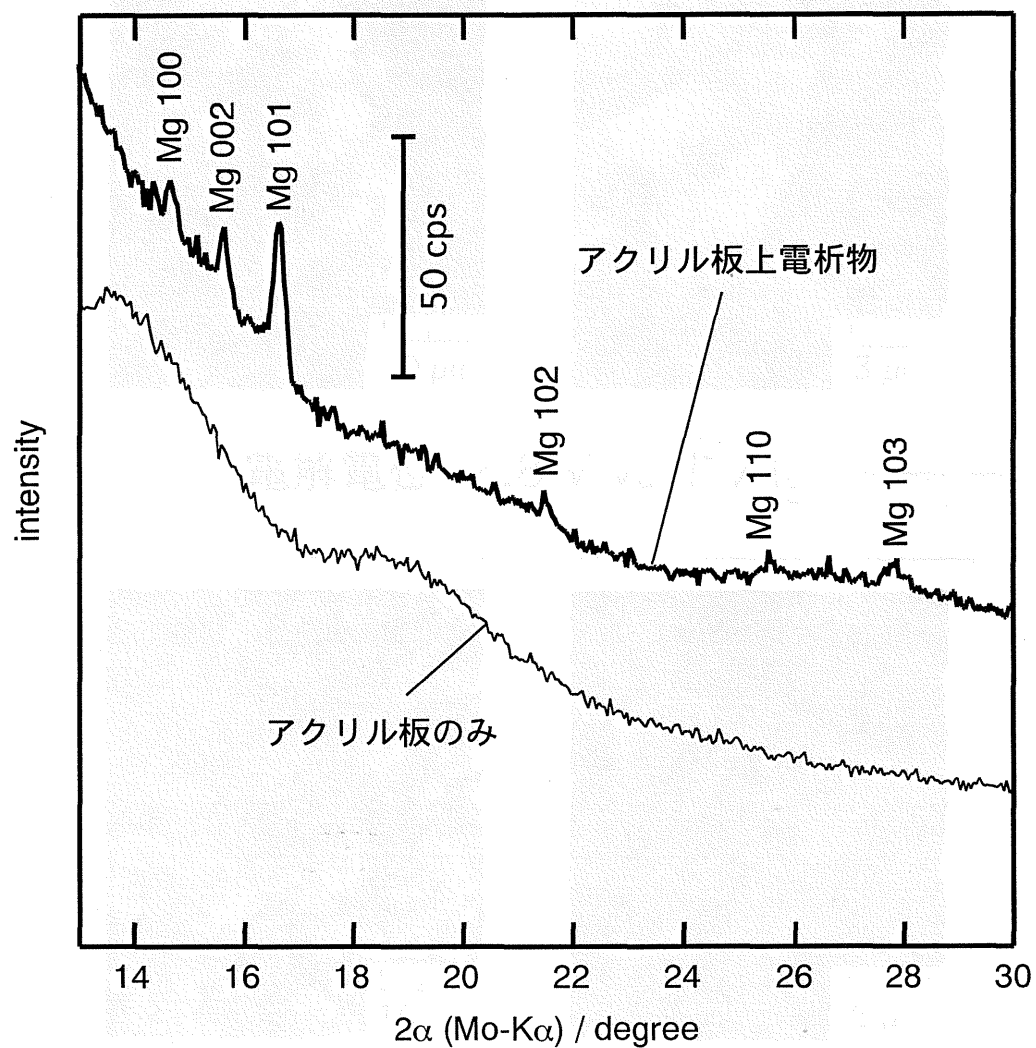


図 2-9 電析マグネシウムのX線回折

図 2-9 (電析条件) 電解液組成 (g/L)

電解液組成 (g/L)

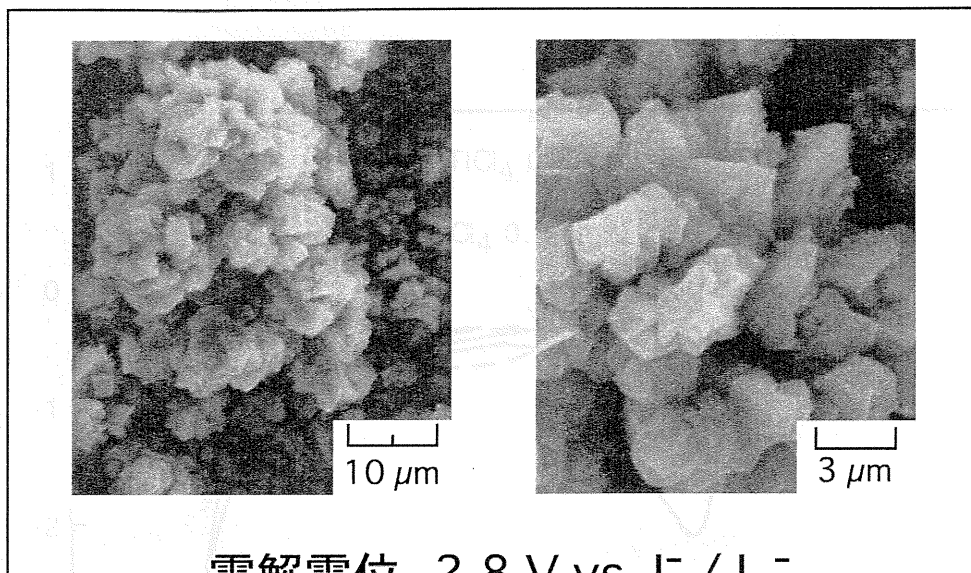
電解液組成 (g/L)

電解液組成 (g/L)

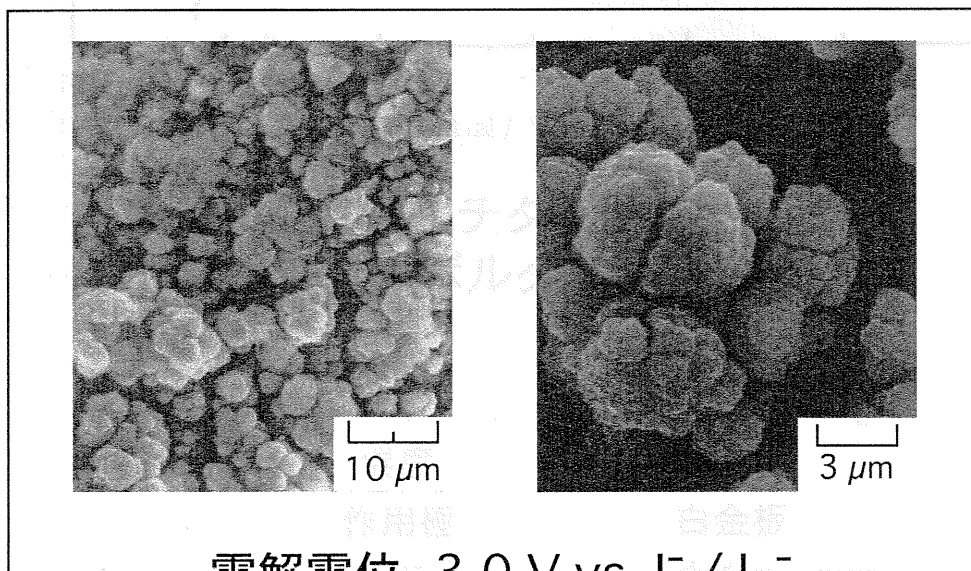


(×1000)

(×3000)



電解電位  $-2.8 \text{ V vs. I}^-/\text{I}_3^-$



電解電位  $-3.0 \text{ V vs. I}^-/\text{I}_3^-$

図 2-10 電析マグネシウムの SEM 写真

(電析条件) 電解浴組成  $0.5 \text{ M Mg}^{2+}$

カソード 銅板

アノード マグネシウム棒



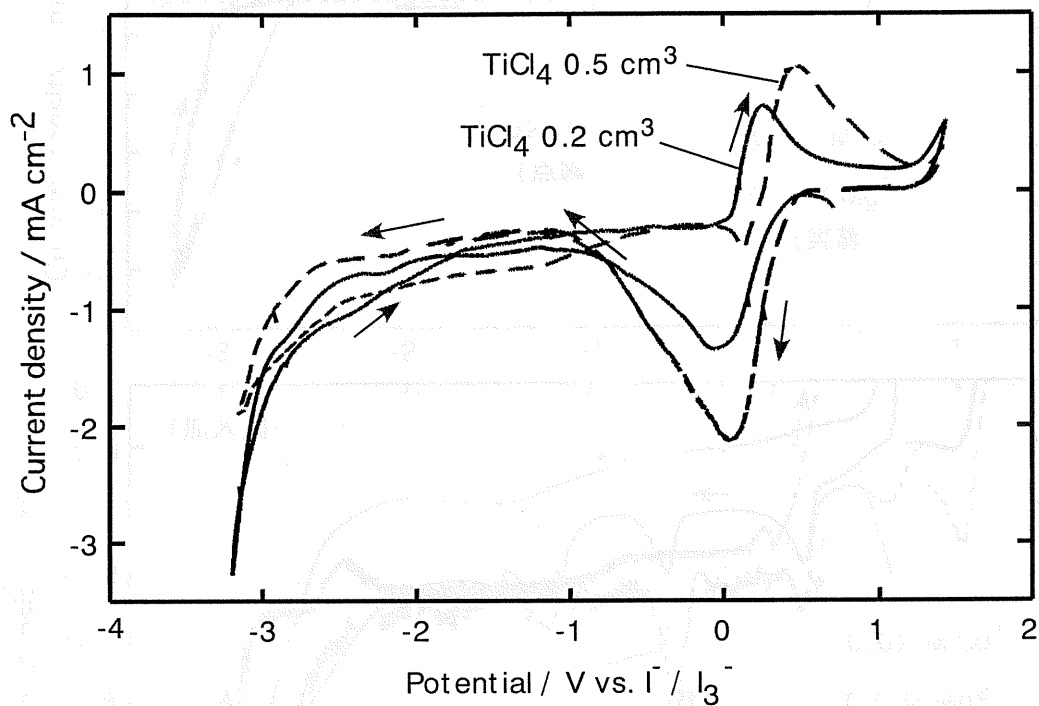


図 2-11 四塩化チタンを加えた浴の  
サイクリックボルタモグラム

(実験条件)	浴	TiCl <sub>4</sub> in TMHATf <sub>2</sub> N
	温度	50 °C
	作用極	白金板
	対極	白金板
	電位走査速度	10 mV s <sup>-1</sup>

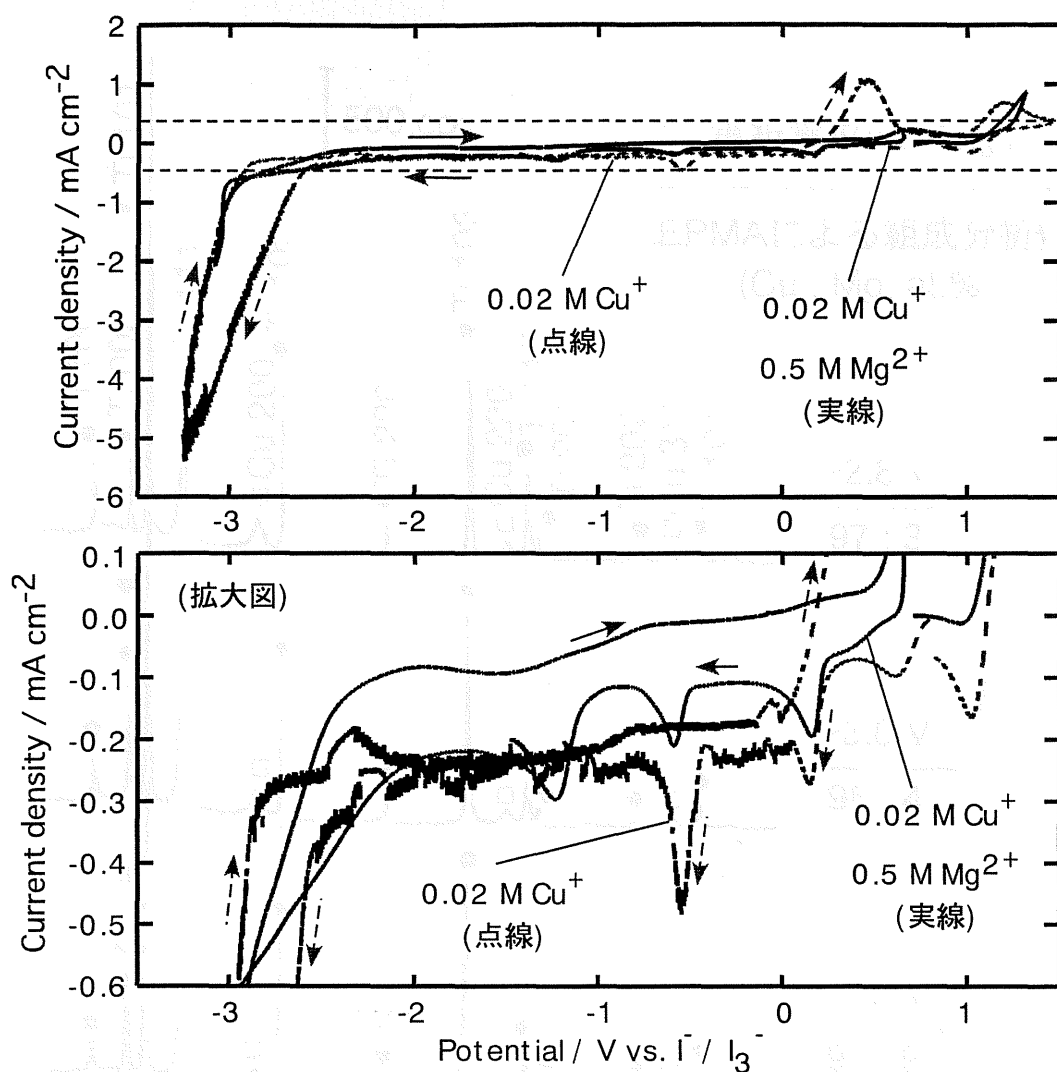


図 2-12  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ を加えた浴の  
サイクリックボルタモグラム

(実験条件) 浴  $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2 + \text{Mg}(\text{Tf}_2\text{N})_2$   
in  $\text{TMHATf}_2\text{N}$

温度  $50^\circ\text{C}$

作用極 白金板

対極 銅板

電位走査速度  $10\text{ mV s}^{-1}$

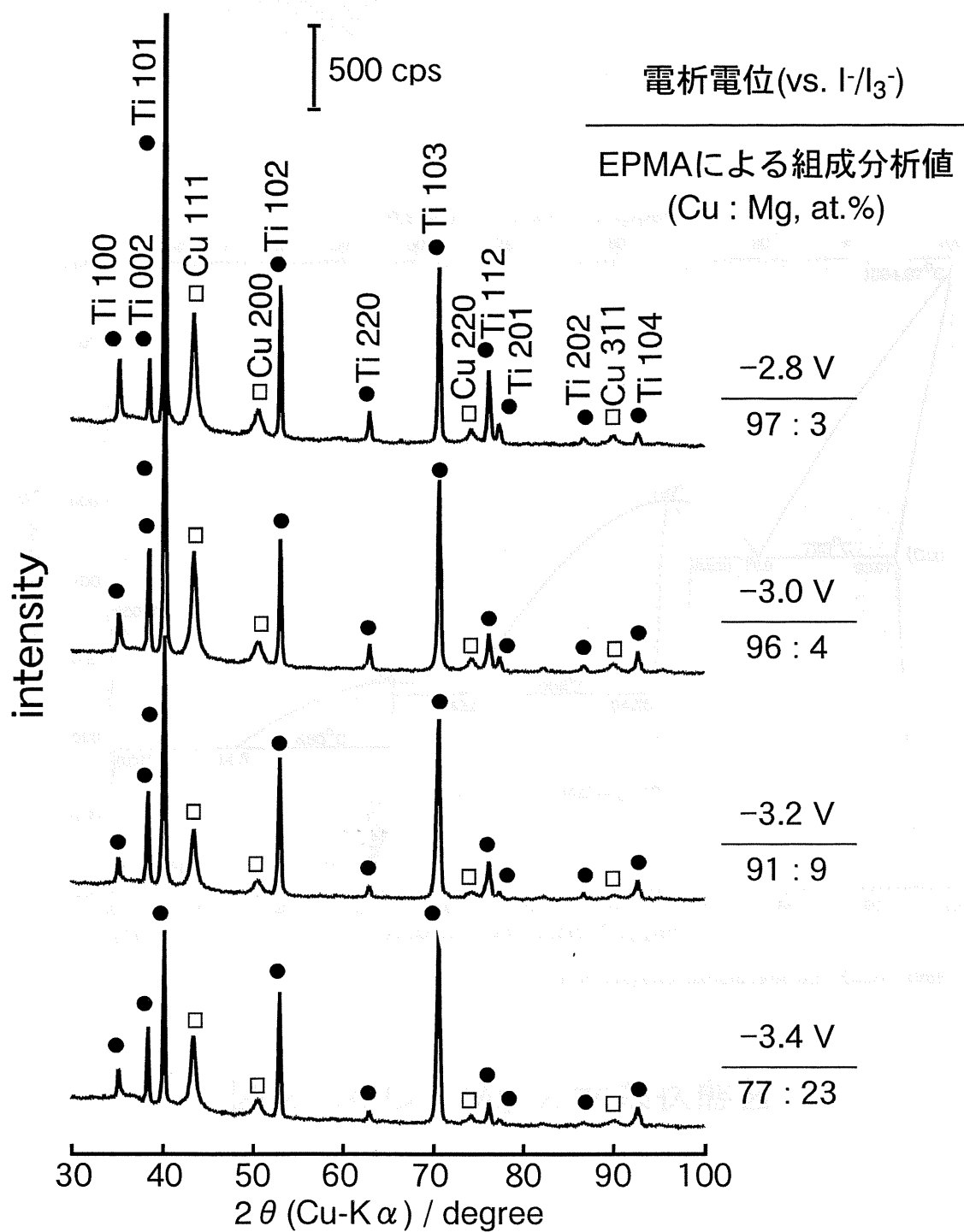
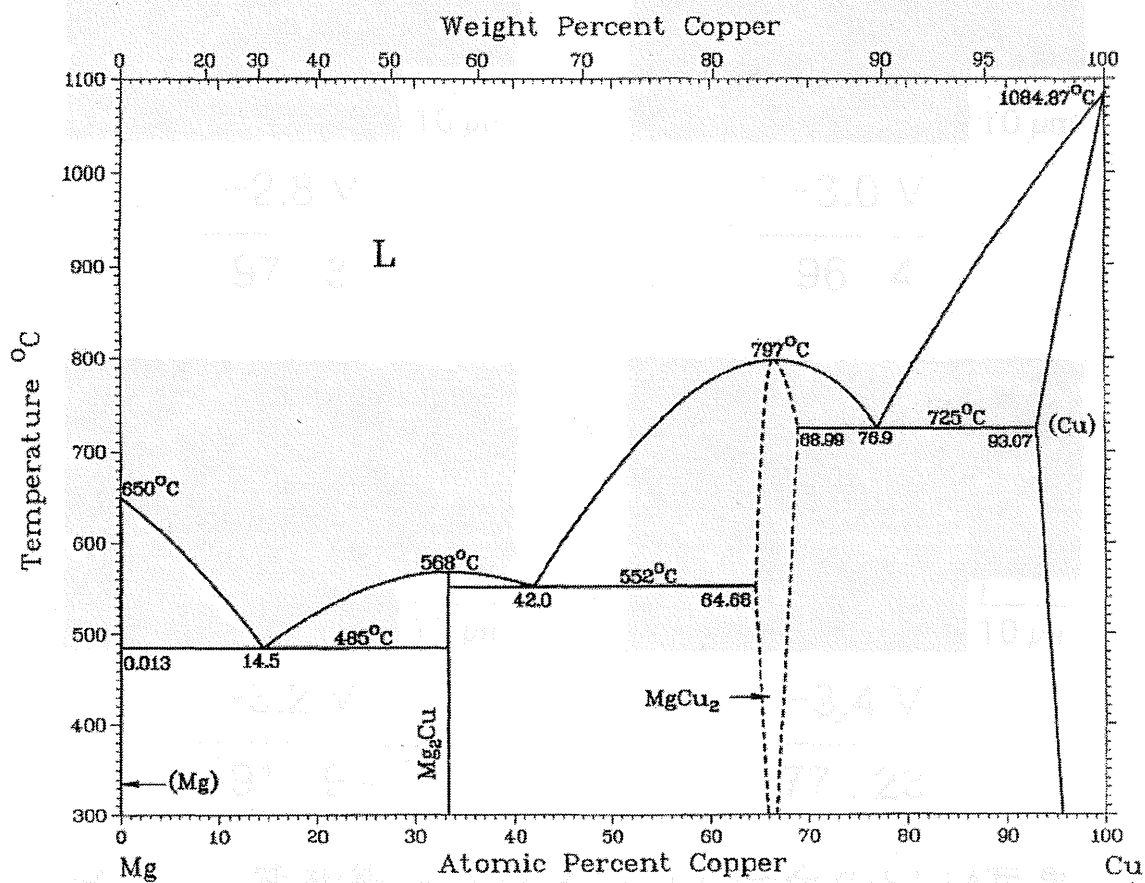


図 2-13 電析Cu-Mg合金のX線回折



A.A. Nayeb-Hashemi and J.B. Clark, 1988.

図 2-14 Cu-Mg 2 元系状態図

1. *Chlorophyll a* (Chl *a*)  
 2. *Chlorophyll b* (Chl *b*)  
 3. *Chlorophyll c* (Chl *c*)  
 4. *Chlorophyll d* (Chl *d*)  
 5. *Chlorophyll e* (Chl *e*)  
 6. *Chlorophyll f* (Chl *f*)  
 7. *Chlorophyll g* (Chl *g*)  
 8. *Chlorophyll h* (Chl *h*)  
 9. *Chlorophyll i* (Chl *i*)  
 10. *Chlorophyll j* (Chl *j*)  
 11. *Chlorophyll k* (Chl *k*)  
 12. *Chlorophyll l* (Chl *l*)  
 13. *Chlorophyll m* (Chl *m*)  
 14. *Chlorophyll n* (Chl *n*)  
 15. *Chlorophyll o* (Chl *o*)  
 16. *Chlorophyll p* (Chl *p*)  
 17. *Chlorophyll q* (Chl *q*)  
 18. *Chlorophyll r* (Chl *r*)  
 19. *Chlorophyll s* (Chl *s*)  
 20. *Chlorophyll t* (Chl *t*)  
 21. *Chlorophyll u* (Chl *u*)  
 22. *Chlorophyll v* (Chl *v*)  
 23. *Chlorophyll w* (Chl *w*)  
 24. *Chlorophyll x* (Chl *x*)  
 25. *Chlorophyll y* (Chl *y*)  
 26. *Chlorophyll z* (Chl *z*)  
 27. *Chlorophyll aa* (Chl *aa*)  
 28. *Chlorophyll ab* (Chl *ab*)  
 29. *Chlorophyll ac* (Chl *ac*)  
 30. *Chlorophyll ad* (Chl *ad*)  
 31. *Chlorophyll ae* (Chl *ae*)  
 32. *Chlorophyll af* (Chl *af*)  
 33. *Chlorophyll ag* (Chl *ag*)  
 34. *Chlorophyll ah* (Chl *ah*)  
 35. *Chlorophyll ai* (Chl *ai*)  
 36. *Chlorophyll aj* (Chl *aj*)  
 37. *Chlorophyll ak* (Chl *ak*)  
 38. *Chlorophyll al* (Chl *al*)  
 39. *Chlorophyll am* (Chl *am*)  
 40. *Chlorophyll an* (Chl *an*)  
 41. *Chlorophyll ao* (Chl *ao*)  
 42. *Chlorophyll ap* (Chl *ap*)  
 43. *Chlorophyll aq* (Chl *aq*)  
 44. *Chlorophyll ar* (Chl *ar*)  
 45. *Chlorophyll as* (Chl *as*)  
 46. *Chlorophyll at* (Chl *at*)  
 47. *Chlorophyll au* (Chl *au*)  
 48. *Chlorophyll av* (Chl *av*)  
 49. *Chlorophyll aw* (Chl *aw*)  
 50. *Chlorophyll ax* (Chl *ax*)  
 51. *Chlorophyll ay* (Chl *ay*)  
 52. *Chlorophyll az* (Chl *az*)  
 53. *Chlorophyll aza* (Chl *aza*)  
 54. *Chlorophyll abz* (Chl *abz*)  
 55. *Chlorophyll acz* (Chl *acz*)  
 56. *Chlorophyll adz* (Chl *adz*)  
 57. *Chlorophyll aez* (Chl *aez*)  
 58. *Chlorophyll afz* (Chl *afz*)  
 59. *Chlorophyll agz* (Chl *agz*)  
 60. *Chlorophyll ahz* (Chl *ahz*)  
 61. *Chlorophyll aiz* (Chl *aiz*)  
 62. *Chlorophyll ajz* (Chl *ajz*)  
 63. *Chlorophyll akz* (Chl *akz*)  
 64. *Chlorophyll alz* (Chl *alz*)  
 65. *Chlorophyll amz* (Chl *amz*)  
 66. *Chlorophyll anz* (Chl *anz*)  
 67. *Chlorophyll aoz* (Chl *aoz*)  
 68. *Chlorophyll apz* (Chl *apz*)  
 69. *Chlorophyll aqz* (Chl *aqz*)  
 70. *Chlorophyll arz* (Chl *arz*)  
 71. *Chlorophyll asz* (Chl *asz*)  
 72. *Chlorophyll atz* (Chl *atz*)  
 73. *Chlorophyll auz* (Chl *auz*)  
 74. *Chlorophyll avz* (Chl *avz*)  
 75. *Chlorophyll awz* (Chl *awz*)  
 76. *Chlorophyll axz* (Chl *axz*)  
 77. *Chlorophyll ayz* (Chl *ayz*)  
 78. *Chlorophyll azz* (Chl *azz*)  
 79. *Chlorophyll azaa* (Chl *aza*)  
 80. *Chlorophyll abz* (Chl *abz*)  
 81. *Chlorophyll acz* (Chl *acz*)  
 82. *Chlorophyll adz* (Chl *adz*)  
 83. *Chlorophyll aez* (Chl *aez*)  
 84. *Chlorophyll afz* (Chl *afz*)  
 85. *Chlorophyll agz* (Chl *agz*)  
 86. *Chlorophyll ahz* (Chl *ahz*)  
 87. *Chlorophyll aiz* (Chl *aiz*)  
 88. *Chlorophyll ajz* (Chl *ajz*)  
 89. *Chlorophyll akz* (Chl *akz*)  
 90. *Chlorophyll alz* (Chl *alz*)  
 91. *Chlorophyll amz* (Chl *amz*)  
 92. *Chlorophyll anz* (Chl *anz*)  
 93. *Chlorophyll aoz* (Chl *aoz*)  
 94. *Chlorophyll apz* (Chl *apz*)  
 95. *Chlorophyll aqz* (Chl *aqz*)  
 96. *Chlorophyll arz* (Chl *arz*)  
 97. *Chlorophyll asz* (Chl *asz*)  
 98. *Chlorophyll atz* (Chl *atz*)  
 99. *Chlorophyll auz* (Chl *auz*)  
 100. *Chlorophyll avz* (Chl *avz*)  
 101. *Chlorophyll awz* (Chl *awz*)  
 102. *Chlorophyll axz* (Chl *axz*)  
 103. *Chlorophyll ayz* (Chl *ayz*)  
 104. *Chlorophyll azz* (Chl *azz*)  
 105. *Chlorophyll azaa* (Chl *aza*)  
 106. *Chlorophyll abz* (Chl *abz*)  
 107. *Chlorophyll acz* (Chl *acz*)  
 108. *Chlorophyll adz* (Chl *adz*)  
 109. *Chlorophyll aez* (Chl *aez*)  
 110. *Chlorophyll afz* (Chl *afz*)  
 111. *Chlorophyll agz* (Chl *agz*)  
 112. *Chlorophyll ahz* (Chl *ahz*)  
 113. *Chlorophyll aiz* (Chl *aiz*)  
 114. *Chlorophyll ajz* (Chl *ajz*)  
 115. *Chlorophyll akz* (Chl *akz*)  
 116. *Chlorophyll alz* (Chl *alz*)  
 117. *Chlorophyll amz* (Chl *amz*)  
 118. *Chlorophyll anz* (Chl *anz*)  
 119. *Chlorophyll aoz* (Chl *aoz*)  
 120. *Chlorophyll apz* (Chl *apz*)  
 121. *Chlorophyll aqz* (Chl *aqz*)  
 122. *Chlorophyll arz* (Chl *arz*)  
 123. *Chlorophyll asz* (Chl *asz*)  
 124. *Chlorophyll atz* (Chl *atz*)  
 125. *Chlorophyll auz* (Chl *auz*)  
 126. *Chlorophyll avz* (Chl *avz*)  
 127. *Chlorophyll awz* (Chl *awz*)  
 128. *Chlorophyll axz* (Chl *axz*)  
 129. *Chlorophyll ayz* (Chl *ayz*)  
 130. *Chlorophyll azz* (Chl *azz*)  
 131. *Chlorophyll azaa* (Chl *aza*)  
 132. *Chlorophyll abz* (Chl *abz*)  
 133.

100

---

10. *Journal of the American Medical Association*, 2000; 284: 1039-1044.

...and the

上ノリ 板 銅板

- 2 -